

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ THAN SINH HỌC BIẾN TÍNH BẰNG MUỐI MAGNESIUM SULFATE TỪ VỎ TRÁU VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ VỚI XANH METHYLENE

● LÊ THỊ CẨM NHUNG - TRƯƠNG CÔNG ĐỨC - PHAN THỊ DIỆU

TÓM TẮT:

Bài viết nghiên cứu cách điều chế than sinh học biến tính từ vỏ trấu với muối magnesium sulfate và khảo sát về khả năng hấp phụ với xanh methylene. Sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng đã xác định được điều kiện biến tính tối ưu là: ngâm tẩm than trấu với dung dịch muối $MgSO_4$ 0,38M trong thời gian 233 phút. Than biến tính có khả năng hấp phụ tốt xanh methylene, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, với dung lượng hấp phụ cực đại là 66,23 mg/g. Quy trình biến tính than đơn giản, vật liệu thu được có khả năng hấp phụ tốt. Do vậy, than trấu biến tính với muối magnesium sulfate là vật liệu tiềm năng, có thể loại bỏ hiệu quả xanh methylene trong nước thải.

Từ khóa: than sinh học, muối magnesium sulfate, vỏ trấu, xanh methylene.

1. Đặt vấn đề

Hàng năm, trong quá trình sản xuất nông nghiệp và chế biến nông sản ở Việt Nam, bên cạnh việc đưa ra thị trường hàng trăm triệu tấn nông sản đáp ứng tốt cho nhu cầu tiêu dùng trong nước và xuất khẩu, đồng thời cũng phát sinh một lượng rất lớn phụ phẩm nông nghiệp. Hầu hết nguồn phụ phẩm này được sử dụng làm chất đốt, chất độn chuồng, thức ăn gia súc, giá thể trồng nấm hoặc hoa, phân bón, chế tạo dầu sinh học làm nhiên liệu, sản xuất điện sinh khối, chế tạo than sinh học,...

Với nguồn phụ phẩm nông nghiệp phong phú và khá đa dạng đó, cần có các giải pháp hợp lý để sử dụng hiệu quả cũng như giảm thiểu các tác động tiêu cực của nó đối với môi trường. Thêm nữa, vấn đề ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nước đã đặt ra cho các nhà nghiên cứu phải tìm kiếm và chế tạo các vật liệu có nhiều ưu điểm hơn trong xử lý

các chất ô nhiễm. Vì vậy, chế tạo than sinh học từ phụ phẩm và ứng dụng trong xử lý môi trường là lựa chọn được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm.

Chất thải từ quá trình dệt nhuộm là những chất màu hữu cơ bền, hòa tan tốt trong nước, có cấu trúc mạch với nhiều vòng thơm phức tạp và khó phân hủy. Sự tồn tại của chúng trong nước làm giảm sự tiếp nhận ánh sáng, hạn chế sự hòa tan oxygen, gây ảnh hưởng cho hoạt động sống của vi sinh vật và có thể gây độc hoặc các bệnh ung thư cho con người. Nước thải chứa chất màu hữu cơ thường được xử lý bằng màng lọc, các chất xúc tác quang, các chất hấp phụ, các quá trình oxi hóa,... Trong các phương pháp xử lý này, dùng các chất hấp phụ, các chất xúc tác để xử lý các chất màu được quan tâm nhiều hơn nhờ hiệu quả xử lý cao, chi phí thấp và thiết bị dễ vận hành. Thêm nữa, vật liệu hấp phụ - xúc tác phải có các đặc tính như: diện tích bề mặt lớn, độ

xốp cao và có chứa nhiều nhóm chức có oxygen, có khả năng dẫn truyền electron tốt và được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu rẻ, dễ kiếm. Vì vậy, than sinh học từ phụ phẩm nông nghiệp được xem là vật liệu xúc tác - hấp phụ thỏa mãn được các yêu cầu trên nhờ có nhiều vị trí hoạt động giúp liên kết tốt với chất màu hữu cơ bằng liên kết hydrogen, tương tác $n \rightarrow \pi$, tương tác tĩnh điện, trao đổi ion,... [2, 7].

Năm 2017, Fan và cộng sự đã sử dụng than sinh học từ bùn thải để loại bỏ xanh methylene khỏi nước; kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ đạt gần 100% sau 10 giờ xử lý và dung lượng hấp phụ cực đại của than là 29,85 mg/g ở pH = 7 [1].

Tiếp đó, Dastidar và cộng sự (2016, 2017) đã điều chế than sinh học từ bã thải của sinh khối tảo *Spirulina* và thực hiện với hấp phụ với thuốc đỏ Congo và xanh methylene, họ nhận thấy than này có thể loại bỏ đến 82,6% thuốc đỏ Congo và 92,6% xanh methylene; so sánh với than hoạt tính là 85,4% và 95,6% tương ứng trong cùng điều kiện [3-4].

Với nguồn phụ phẩm trấu khá nhiều trên khắp cả nước và vấn đề ô nhiễm môi trường nước như hiện nay, trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện điều chế than từ trấu và biến tính nó để khảo sát khả năng hấp phụ với chất màu hữu cơ trong nước thải (cụ thể là xanh methylene).

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Trấu (đường kính hạt khoảng 2-3 mm, chiều dài trung bình 5-8 mm), được thu gom từ các cơ sở sản xuất gạo và nhiệt phân yếm khí N_2 với tốc độ gia nhiệt $10^\circ/\text{phút}$ trong 3 giờ ở 550°C . Than được làm nguội trong lò nung về nhiệt độ phòng và nghiền đến kích thước nhỏ hơn 0,5 mm.

Để xác định điều kiện biến tính tối ưu, than được ngâm tẩm trong các dung dịch muối magnesium sulfate ($MgSO_4$) (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 M) theo các khoảng thời gian khác nhau (1, 2, 4, 6, 8 giờ) với tỷ lệ than trấu/dung dịch là 1/10, nhiệt độ ngâm tẩm là $50-60^\circ\text{C}$ trên máy khuấy từ gia nhiệt. Cho từ từ dung dịch KOH 0,1M vào hỗn hợp trên để điều chỉnh giá trị pH đến 10. Sau khi quá trình ngâm tẩm kết thúc, để nguội hỗn hợp về nhiệt độ phòng và rửa than về pH = 7. Than sau khi rửa, lọc, để ráo sẽ được sấy qua đêm ở 105°C trong tủ sấy.

Hóa chất dùng trong nghiên cứu đạt mức tinh khiết phân tích, nước cất được sử dụng trong pha hóa chất và rửa than.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết kế thí nghiệm

Dùng phương pháp bề mặt đáp ứng theo mô hình bậc hai Central composite với 2 nhân tố (thời gian và nồng độ ngâm tẩm) cho quá trình biến tính than trấu bằng muối $MgSO_4$. Theo mô hình này, áp dụng cho 2 nhân tố (mỗi nhân tố có 2 mức: thấp và cao), số điểm ở tâm là 4 và giá trị $\alpha = 1,2$ sẽ có 12 thí nghiệm biến tính than trấu.

2.2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu

Dựng đường chuẩn xanh methylene với các nồng độ 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 mg/L (664 nm).

Để xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than và than biến tính, cho 0,1g than vào 50 mL dung dịch xanh methylene (methylene blue - MB) 50 mg/L và khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 - 300 phút. Sau từng khoảng thời gian hấp phụ, tách lấy dung dịch MB còn lại, ly tâm với tốc độ 3.000 vòng/phút trong 10 phút và đo độ hấp thụ ở bước sóng 664 nm.

Tiếp đó, để xác định điều kiện biến tính tốt nhất với than trấu, cho 0,1g than đã biến tính ở các điều kiện khác nhau vào 50 mL dung dịch MB 50 mg/L và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Lượng MB còn lại trong dung dịch sau hấp phụ cũng được xác định như trên.

Đồng thời, để đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu biến tính cho 0,1g than biến tính vào 50 mL dung dịch MB có nồng độ 50 - 200 mg/L và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2,5 giờ, lượng MB còn lại cũng được xác định tương tự.

2.2.3. Xử lý số liệu thực nghiệm

* Để đánh giá khả năng hấp phụ của than và than biến tính sử dụng theo công thức sau:

Hiệu suất hấp phụ:

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

Dung lượng hấp phụ:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \text{ (mg/g)}$$

Trong đó:

C_0 , C_e lần lượt là nồng độ ban đầu và cân bằng của dung dịch xanh methylene; H là hiệu suất hấp phụ của than (%); q_e là dung lượng hấp phụ của than ở trạng thái cân bằng (mg/g); V là thể tích của dung dịch xanh methylene (L); m là khối lượng than đã dùng (g).

* Từ giá trị thực nghiệm về khả năng hấp phụ của than biến tính ở các điều kiện khác nhau, xây

dựng bề mặt đáp ứng để xác định điều kiện biến tính vật liệu tốt nhất, sử dụng phần mềm Minitab 16.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình dạng và màu sắc của than điều chế từ trấu

Hình 1 cho thấy than trấu nung yếm N_2 vẫn còn giữ được hình dạng của hạt trấu ban đầu, sau khi nghiền và biến tính với muối $MgSO_4$ thì than biến tính mịn hơn và đen đậm hơn.

3.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than

Kết quả tại Bảng 1 cho thấy sau 180 phút thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng, vì vậy nhóm chúng tôi chọn 180 phút (3 giờ) là thời gian đạt cân bằng hấp phụ cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Xác định điểm tối ưu trong quá trình biến tính vật liệu theo phương pháp bề mặt đáp ứng

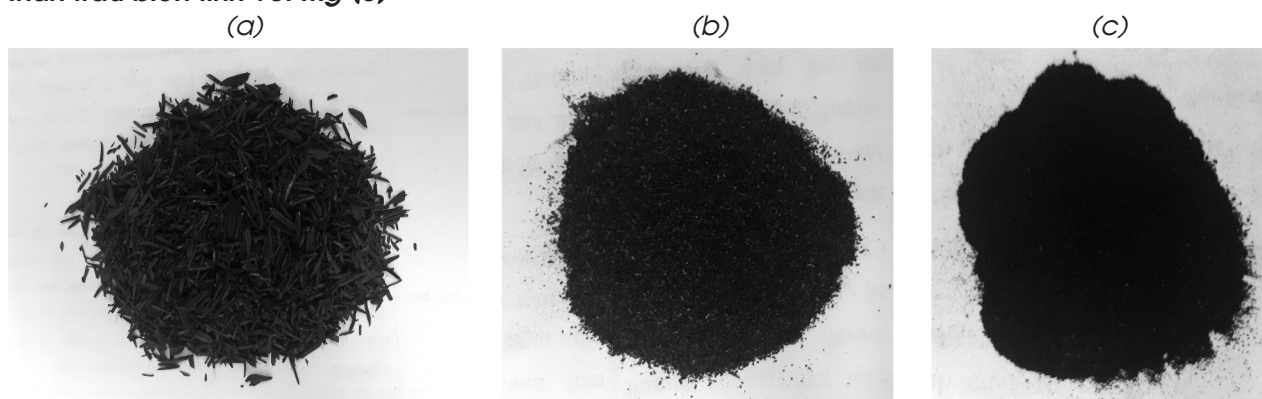
Khảo sát ảnh hưởng của từng nhân tố đến quá trình biến tính vật liệu là rất cần thiết trước khi khảo sát ảnh hưởng đồng thời của chúng. Vì vậy, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của từng nhân tố:

- Thời gian: tiến hành ngâm tẩm vật liệu với dung dịch muối $MgSO_4$ 0,5 M ở các khoảng thời gian khác nhau và khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính.

- Nồng độ: thực hiện ngâm tẩm vật liệu với dung dịch muối $MgSO_4$ ở các nồng độ: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 và 0,9 M trong 4 giờ, đồng thời khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính. (Hình 2)

Từ kết quả ở Hình 2, chọn 2 mức cao và thấp khi

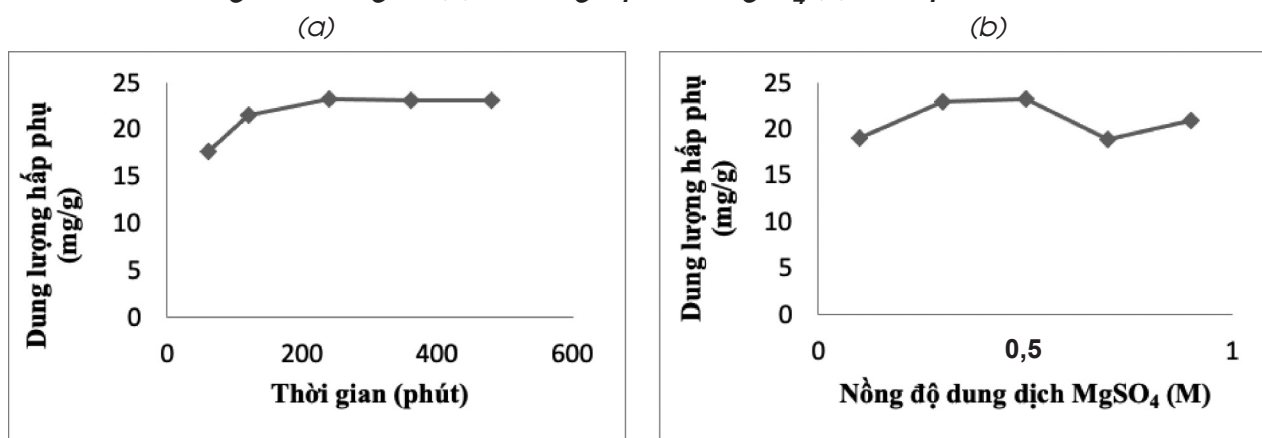
Hình 1: Than trấu nung yếm khí N_2 (a); than trấu đã nghiền ($d < 0,5$ mm) (b); than trấu biến tính với Mg (c)



Bảng 1. Hiệu suất hấp phụ của than trấu đã nghiền theo thời gian

Thời gian (phút)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Hiệu suất (%)	61,21	62,16	62,92	63,44	63,96	64,39	64,37	64,37	64,36	64,36

Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian (a) và nồng độ muối $MgSO_4$ (b) đến quá trình biến tính than



khảo sát ảnh hưởng của hai nhân tố đến quá trình biến tính than là: thời gian từ 3 đến 5 giờ và nồng độ từ 0,4 đến 0,6 M.

Kết quả tại Hình 3 giúp xác định được ảnh hưởng đồng thời của thời gian và nồng độ muối magnesium sulfate đến quá trình biến tính than theo phương trình sau:

$$q_e = 23,1962 - 1,4154X_1 - 1,3955X_2 - 1,6521X_1^2 + 0,0552X_2^2 - 0,8713X_1X_2$$

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu biến tính; X_1 và X_2 lần lượt là thời gian và nồng độ của muối $MgSO_4$ ngâm tẩm trong quá trình biến tính vật liệu.

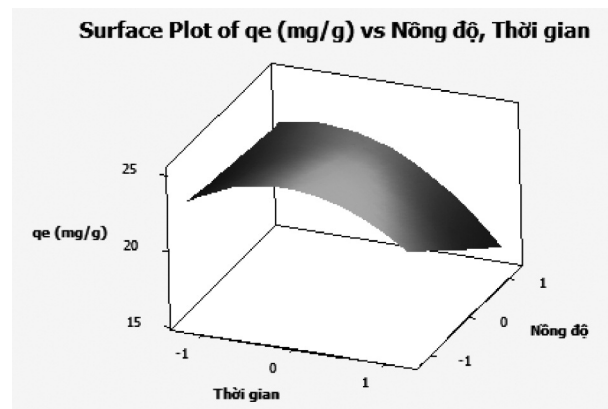
Dung lượng hấp phụ cực đại của than biến tính theo lý thuyết là $q_e(t) = 24,9708$ mg/g và theo thực tế là $q_e(t) = 24,6845$ mg/g. Trên cơ sở đó, chúng tôi chọn điều kiện biến tính than tốt nhất là ngâm tẩm than trong dung dịch muối $MgSO_4$ 0,38 M ở 233 phút.

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ của than biến tính

3.4.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than biến tính

Khảo sát về thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu biến tính (Bảng 2), chúng tôi thấy sau 150 phút (2,5 giờ) quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Do

Hình 3: Bề mặt đáp ứng về khả năng hấp phụ của than biến tính theo mô hình Central composite



vậy, chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ của than biến tính là 150 phút cho các thực nghiệm tiếp theo.

3.4.2. Đẳng nhiệt hấp phụ của than biến tính

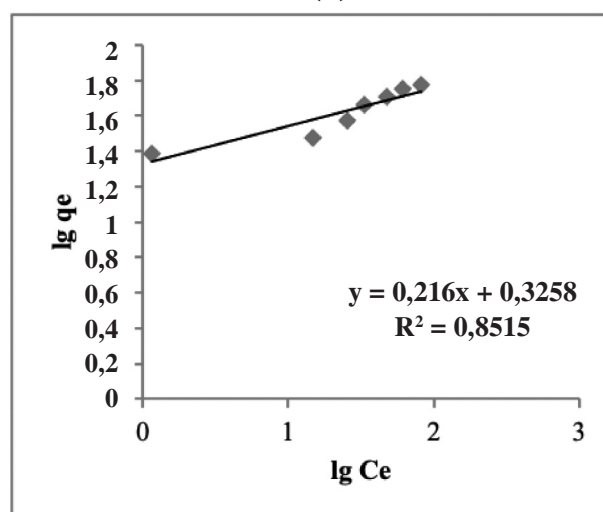
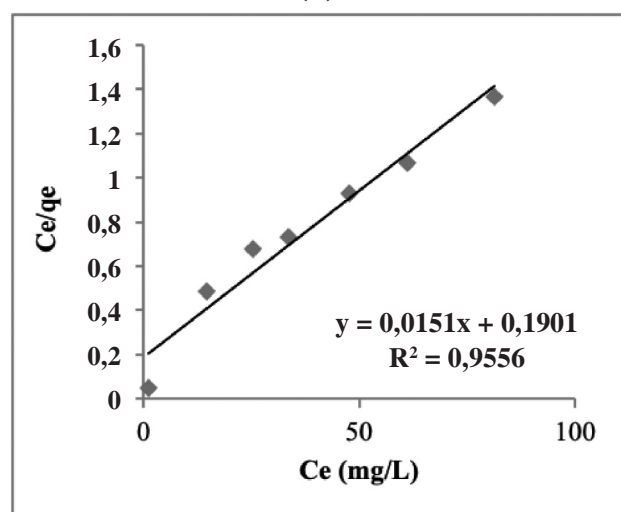
Để đánh giá về khả năng hấp phụ của than biến tính với xanh methylene, chúng tôi sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ là Langmuir và Freundlich với phương trình sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

Bảng 2. Hiệu suất hấp phụ của than biến tính theo thời gian

Thời gian (phút)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Hiệu suất (%)	68,20	72,97	84,02	90,76	97,40	97,41	97,75	96,29	95,57	95,38

Hình 4: Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (a) và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich (b)



Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ với xanh methylene của than trấu biến tính với các báo cáo tham khảo

Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Than sinh học được bọc các hạt nano oxide zinc	17,01	[14]
Than sinh học được bọc các hạt nano oxide aluminium	26,8 – 35,0	[13]
Than sinh học từ bùn thải	29,85	[5]
Than sinh học từ bã thải của sinh khối tảo Spirulina	57,80	[10]
Than trấu biến tính với muối MgSO ₄	66,23	Nghiên cứu này

$$\lg q_c = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_c \quad (2)$$

Trong đó: C_c (mg/L) và q_c (mg/g) lần lượt là nồng độ và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng; $q_{\max}$ (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại; K_L là hằng số hấp phụ cân bằng Langmuir; K_F và $1/n$ lần lượt cho biết khả năng hấp phụ và lực hấp phụ theo Freundlich.

Kết quả về khả năng hấp phụ của than biến tính với xanh methylene được trình bày ở Hình 4.

Kết quả trên cho thấy than biến tính hấp phụ MB phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,9556$) hơn so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,8515$). Như vậy, sự hấp phụ MB trên bề mặt than biến tính là quá trình hấp phụ đơn lớp với dung lượng hấp phụ cực đại lý thuyết là 66,23 mg/g. (Bảng 3)

Kết quả trên cho thấy than trấu biến tính với muối MgSO₄ trong nghiên cứu này là vật liệu hấp phụ tốt xanh methylene.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy than sinh học được điều chế từ vỏ trấu và biến tính với muối MgSO₄ (ngâm tẩm than bằng dung dịch MgSO₄ 0,38M trong 233 phút ở 50-60°C) có khả năng hấp phụ tốt xanh methylene trong nước. Như vậy, than sinh học biến tính điều chế từ trấu có thể được sử dụng để loại bỏ một số chất ô nhiễm trong nước, chẳng hạn như xanh methylene. Tuy vậy, để có thể sử dụng hiệu quả vật liệu này trong xử lý nước thải, cần nghiên cứu thêm các yếu tố ảnh hưởng khác như pH và nhiệt độ của quá trình xử lý, ảnh hưởng của các chất thải khác có trong nước,... ■

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài khoa học cấp cơ sở của Trường Đại học Quy Nhơn với mã số T2021.704.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Fan S., Wang Y., Wang Z., Tang J., Tang J., Li X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 601-611.
2. QiangHuang, ShuangSong, ZheChen, BaoweiHu, JianrongChen, XiangkeWang, (2019). Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state of the art review. *Biochar*, 1, 45-73.
3. Nautiyal P., Subramanian K.A., Dastidar M.G. (2016). Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in situ transesterification: alternate use of waste of biodiesel industry. *J. Environ. Manag.*, 182, 187-197.
4. Nautiyal P., Subramanian K.A., Dastidar M.G. (2017). Experimental investigation on adsorption properties of biochar derived from algae biomass residue of biodiesel production. *Environ. Process.*, 4, 179-193.
5. Donadelli J.A., Carlos L., Arques A., Einschlag F.S.G. (2018). Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways. *Appl. Catal. B.*, 231, 51-61.

6. Ersan G., Apul O.G., Perreault F., Karanfil T. (2017). Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water. Res.*, 126, 385-398.
7. Fan S.S., Tang J., Wang Y., Li H., Zhang H., Tang J., Wang Z., Li X.D. (2016). Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *J. Mol. Liq.*, 220, 432-441.
8. Wang X., Bayan M.R., Yu M., Ludlow D.K., Liang X. (2017c). Atomic layer deposition surface functionalized biochar for adsorption of organic pollutants: improved hydrophilia and adsorption capacity. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 1825-1834.
9. Wang S., Zhou Y., Han S., Wang N., Yin W., Yin X., Gao B., Wang X., Wang J. (2018b). Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/biochar nanocomposites: enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemosphere*, 197, 20-25.
10. Wu Z., Yuan X., Zhang J., Wang H., Jiang L., Zeng G. (2017c). Photocatalytic decontamination of wastewater containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives. *Chem. Cat. Chem.*, 9, 41-64.

Ngày nhận bài: 10/7/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 8/8/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 18/8/2022

Thông tin tác giả:

1. LÊ THỊ CẨM NHUNG

2. TRƯƠNG CÔNG ĐỨC

3. PHAN THỊ DIỆU

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

A STUDY ON THE PRODUCTION OF MAGNESIUM SULFATE MODIFIED BIOCHAR FROM RICE STRAW AND ITS ADSORPTION CAPACITY FOR METHYLENE BLUE

● LE THI CAM NHUNG¹

● TRUONG CONG DUC¹

● PHAN THI DIEU¹

¹Faculty of Natural Science, Quy Nhon University

ABSTRACT:

This study explores the production of magnesium sulfate modified biochar from rice straw and the adsorption capacity of magnesium sulfate modified biochar for methylene blue. By using the response surface method, this study determines the optimal denaturation conditions. In which, the rice straw biochar is soaked with MgSO_4 0,38 M for 233 minutes. The modified biochar has a good adsorption capacity for methylene blue. Its adsorption process complies with the Langmuir isotherm model and its maximum adsorption capacity is at 66,23 mg/g. The magnesium sulfate modified biochar is a potential material for removing methylene blue in wastewater.

Keywords: biochar, methylene blue, adsorption, magnesium sulfate, rice husk.