

DOI:10.22144/ctujos.2024.267

NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ Cr(VI) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU TỔNG HỢP TỪ XIÊN QUE TRE

Lê Tâm Như¹, Trần Tuyết Suong², Đỗ Hải Sâm¹, Nguyễn Trung Hiệp² và Thái Phương Vũ^{1*}

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

²Viện Nghiên cứu Phát triển bền vững, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): tpvu@hcmunre.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 25/08/2023

Sửa bài (Revised): 17/10/2023

Duyệt đăng (Accepted): 24/10/2023

Title: Removal of Cr(VI) in aqueous solution onto the adsorbent derived from used bamboo skewers

Author(s): Le Tam Nhu, Tran Tuyet Suong, Do Hai Sam, Nguyen Trung Hiep and Thai Phuong Vu*

Affiliation(s): Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment

TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm mục đích loại bỏ Cr(VI) trong nước bằng than sinh học (TSH) từ xiên que tre đã qua sử dụng. Kết quả nghiên cứu cho thấy bề mặt của TSH thu được khi nhiệt phân xiên que tre ở 500°C có cấu trúc lỗ xốp phức tạp với nhiều vi lỗ kích thước khác nhau, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ Cr(VI). TSH thu được có thể loại bỏ Cr(VI) ở nồng độ 40 mg/L với hiệu suất hấp phụ >99% ở điều kiện pH 2, 0,6 g TSH, 50 mL dung dịch trong thời gian 105 phút. Nghiên cứu xây dựng mô hình đẳng nhiệt cho thấy quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng than tre phù hợp với mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 6,26 mg/g; và mô hình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ Cr(VI) lên TSH. Nghiên cứu đã bước đầu khẳng định vật liệu hấp phụ chế tạo từ xiên que tre đã qua sử dụng có tiềm năng rất lớn trong loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước.

Từ khóa: Crom(VI), nhiệt phân, than sinh học, xiên que tre, xử lý nước thải

ABSTRACT

This study described the removal of Cr(VI) in aqueous solution on biochar derived from used bamboo skewers through pyrolysis at 500°C. The cross-sectional morphology showed complex pore structures having different pore sizes, making it ideal for Cr(VI) adsorption. Accordingly, the removal efficiency of Cr(VI) reached over 99% at the optimum condition: the adsorbent dosage of 0,6 g, pH solution of 2, contact time of 105 minutes, and 50 mL of solution with Cr(VI) concentration of 40 mg/L. Research on the adsorption isotherm model suggested that the adsorption process of Cr(VI) on bamboo biochar was well fitted to Langmuir monolayer adsorption model with the maximum adsorption capacity of 6,26 mg/g, and the kinetics of Cr(VI) adsorption were described with the pseudo-second order model which indicates the dominance of chemisorption mechanism. Generally, all the results have confirmed that the adsorbent derived from used bamboo skewers has great potential to remove Cr(VI) in aqueous solution.

Keywords: Bamboo skewers, biochar, Cr(VI), pyrolysis, wastewater treatment

1. GIỚI THIỆU

Ô nhiễm nguồn nước đến từ các ngành công nghiệp như mạ điện, vi điện tử, giấy, dệt may, hóa chất,... đang là vấn đề môi trường nghiêm trọng hiện nay. Ví dụ, các ngành công nghiệp dệt may giấy và bột giấy, nước thải thường có độ pH trung bình từ 9 đến 11, chỉ số nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), nhu cầu oxy hóa học (COD) có thể lên đến 700 mg/L và 2.500 mg/L, hàm lượng chất rắn lơ lửng... cao gấp nhiều lần giới hạn cho phép. Hàm lượng nước thải của các ngành này có chứa xyanua (CN⁻) vượt đến 84 lần, H₂S vượt 4,2 lần, NH₃ vượt 84 lần tiêu chuẩn cho phép, gây ô nhiễm nặng các nguồn nước bề mặt trong vùng dân cư (Tổng cục Môi trường, 2011). Trên thực tế, điều này đã được minh chứng thông qua các nghiên cứu về ô nhiễm một số kim loại nặng ở một số sông ở Việt Nam. Ở khu vực kênh Tân Hóa - Lò Gốm, cầu Hậu Giang, hàm lượng một số kim loại nặng đã vượt tiêu chuẩn cho phép của Việt Nam, như Zn là 4,026 mg/kg, Cr là 2,29 mg/kg và Cu là 1,033 mg/kg. Các nghiên cứu trầm tích trên hệ thống sông Sài Gòn - Đồng Nai như sông Thị Vải, rừng ngập mặn Cần Giờ và sông Sài Gòn đều cho thấy, có tồn lưu của các kim loại nặng Cu, Pb, Cr, Zn (Thuy et al., 2007). Các sông ở phía Bắc cũng cho kết quả tương tự, trầm tích sông Tô Lịch và sông Kim Ngưu có hàm lượng Cu (220 - 475 mg/kg), Pb (260 - 665 mg/kg), Cr (505 - 655 mg/kg) (Phuong và ctv., 2018). Loại ô nhiễm này có thể dẫn đến những vấn đề bất thường về sức khỏe đối với cả con người và động vật cũng như sự tàn phá trên quy mô rộng lớn đối với thế giới tự nhiên. Đây là vấn đề lớn và đôi khi rất nghiêm trọng bởi gần như việc làm sạch hoàn toàn là điều bất khả thi (Chan et al., 2008; Chioma et al., 2023).

Để loại bỏ các thành phần ô nhiễm (kim loại nặng, thuốc nhuộm) trong nước thải công nghiệp có nhiều phương pháp như keo tụ, kết tủa hóa học, oxy hóa nâng cao, công nghệ màng, trao đổi ion. Tuy nhiên, các phương pháp này thường có chi phí lớn và có thể gây ô nhiễm thứ cấp. Ngày nay, phương pháp hấp phụ được xem là một trong những giải pháp hiệu quả nhất trong việc giải quyết các yêu cầu nghiêm ngặt về giảm thiểu ô nhiễm. Nhiều chất hấp phụ bao gồm các sản phẩm phụ vô cơ, nông nghiệp và động vật có vỏ đã được xem xét để hấp phụ (Selvi et al., 2001; Chan et al., 2008; Deveci & Kar, 2013; Berihun, 2017; Shakya and Agarwal, 2019). Tuy nhiên, việc sử dụng than hoạt tính đang được ưa chuộng rộng rãi do khả năng hấp phụ cao và tính chất lưỡng tính cho phép chúng hấp thụ cả nước thải

cation và anion (Evita et al., 2014; Hadjittofi et al., 2014; Chioma et al., 2023).

Than gỗ đã được sử dụng làm nhiên liệu từ xa xưa nhưng gần đây đang được nghiên cứu ứng dụng làm chất hấp phụ cho loại bỏ các thành phần ô nhiễm trong nước thải. Trong đó, tre là một loại cỏ thân gỗ thuộc họ *Poaceae* đã được nghiên cứu ứng dụng để xử lý các kim loại nặng (cation và anion) trong nước thải (Hang et al., 2020; Oluwasola et al., 2020; Chioma et al., 2023; Zhong et al., 2023). Ở Việt Nam, xiên que tre được sử dụng phổ biến tại hầu hết quán ăn từ bình dân đến nhà hàng, thậm chí một số gia đình còn mua để sử dụng vì tính tiện dụng và rẻ tiền so với xiên que kim loại. Hiện nay, chưa có một bài báo nào đưa số liệu cụ thể số lượng xiên que tre được thải ra ngoài môi trường cũng như các phương pháp thu gom và xử lý chúng. Hầu hết xiên que tre sau khi được sử dụng lần đầu tiên sẽ bị vứt bỏ ra ngoài môi trường dẫn đến việc có rất nhiều xiên que tre được thải ra với số lượng lớn mà chưa có biện pháp xử lý thích hợp gây ô nhiễm môi trường và lãng phí nguồn nguyên liệu biomass này (Linh và ctv., 2023).

Ô nhiễm môi trường do nước thải chứa kim loại nặng là một trong những vấn đề môi trường “nóng” ở Việt Nam trong những năm gần đây. Trong số các kim loại nặng, Crom đặc trưng cho nước thải ngành công nghệ mạ điện và xử lý bề mặt kim loại, được xem là kim loại có độc tính cao gây ra các bệnh như tiêu chảy, xuất huyết dạ dày, tổn thương gan và thận, gây đột biến gen ở thai nhi, ung thư...(Vincent, 2017). Trong nước thải, Crom tồn tại dưới hai trạng thái oxy hóa là Cr(III) và Cr(VI). Trong đó, Cr(VI) được xếp vào chất độc nhóm 1, độc tính cao gấp 500 lần Cr(III) đối với phơi nhiễm cấp tính và mãn tính (Evita et al., 2014; Phuong và ctv., 2018; Hang et al., 2020; Oluwasola et al., 2020). Nhận thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ của xiên que tre trong loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải, tác giả tiến hành tạo vật liệu hấp phụ từ xiên que tre đã qua sử dụng bằng phương pháp nhiệt phân và nghiên cứu, và kim loại nặng Cr(VI) được chọn làm yếu tố đánh giá hiệu quả hấp phụ của vật liệu tạo thành. Thông thường, quá trình mạ điện và xử lý bề mặt kim loại tạo ra một lượng đáng kể các chất thải chứa các kim loại nặng như Cd, Zn, Pb, Cr, Ni, Cu,... Nghiên cứu khảo sát khả năng loại bỏ Cr(VI) của vật liệu chế tạo từ xiên que tre thải sẽ làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về khả năng loại bỏ đồng thời các kim loại nặng này trong nước thải.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Xiên que tre thái thu gom tại các quán xiên viên chiên được rửa sạch nhiều lần bằng nước xà phòng và nước sạch để làm loại bỏ bụi bẩn và dầu mỡ, sau đó được tận dụng để chế tạo than sinh học (TSH).

Hóa chất $K_2Cr_2O_7$ (CAS: 7778-50-9) dùng để pha chế nước thải giả định chứa Cr(VI). NaOH và HCl (xuất xứ Merck, Đức) được dùng điều chỉnh pH dung dịch.

2.2. Quy trình tạo than sinh học

Sau bước làm sạch, xiên que tre thái được sấy ở nhiệt độ $105^\circ C$ trong khoảng 24 giờ. Tiếp theo, nguyên liệu được nung trong lò nung với mức gia nhiệt $10^\circ C/phút$ cho đến $200^\circ C$, sau đó nung từ $200 - 500^\circ C$ với mức gia nhiệt $10^\circ C/phút$ và lưu ở $500^\circ C$ trong lò nung 2 giờ. Các nghiên cứu của Zhao et al. (2013), Li et al. (2019) và Chioma et al. (2023) đã chỉ ra rằng TSH thu được từ nhiệt phân tre trong khoảng nhiệt độ $400-600^\circ C$ có khả năng hấp phụ tốt nhất. Nhiệt độ $500^\circ C$ được lựa chọn chế tạo TSH bởi vì đây là giá trị nhiệt độ đảm bảo sự cân bằng giữa sản xuất TSH có hiệu quả hấp phụ cao trong điều kiện nhiệt độ lò nung không quá cao - giảm tiêu thụ năng lượng (Huang et al., 2018; Wang and Liu, 2017; Cường, 2021).

Tiếp theo TSH sẽ được nghiền và rây đến kích thước hạt 0,5-1 mm bằng cách sử dụng các loại rây cỡ 0,5 mm và 1 mm, sau đó khoảng 10 g TSH tiếp tục được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi (RETSCH, PM 100 CM, Hoa Kỳ) trong bình thép có dung tích 120 mL với 25 viên bi nghiền đường kính 10 mm được làm từ thép không gỉ. Quá trình nghiền bi được thực hiện trong 10 phút với tốc độ 500 vòng/phút. Mẫu TSH sau khi nghiền bi sẽ được sử dụng làm vật liệu hấp phụ trong các thí nghiệm hấp phụ.

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) của than sinh học

Quá trình hấp phụ Cr(VI) được khảo sát bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng biến để xác định điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ. Nghiên cứu tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (1) giá trị pH: 2 đến 8; (2) thời gian hấp phụ: 15 đến 120 phút, khối lượng vật liệu hấp phụ: 0,1 đến 0,8 g, và nồng độ Cr(VI) ban đầu: 40 đến 100 mg/L. Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy lắc (Jeio Tech, model OS-2000, Hàn Quốc) với tốc độ lắc là 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Nồng độ Cr(VI) trong dung dịch được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6658 : 2000 (ISO 11083 : 1994) bằng

phương pháp so màu tại bước sóng 540 nm sử dụng máy UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific, model Evolution 350, USA).

Hiệu quả hấp phụ Cr(VI) được đánh giá thông qua dung lượng hấp phụ cân bằng q_e (mg/g) được tính toán bằng cân bằng chuyển khối:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

Trong đó, C_0 và C_e (mg/L) là nồng độ Cr(VI) đầu vào và đầu ra, V (L) là thể tích dung dịch hấp phụ và W (mg) là khối lượng than hấp phụ.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học phổ biến: mô hình biểu kiến bậc 1 (phương trình 2) và mô hình biểu kiến bậc 2 (phương trình 3).

Phương trình biểu kiến bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Phương trình biểu kiến bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g); k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc nhất (ph^{-1}); k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai ($g/mg.ph$).

Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ ion Cr(VI) trên TSH cũng được đánh giá qua hai mô hình hấp phụ phổ biến là mô hình đẳng nhiệt Langmuir (phương trình 4) và đẳng nhiệt Freundlich (phương trình 5).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (5)$$

Trong đó: q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ; K_F ($mg^{(1-1/n)}.L^{1/n}.g^{-1}$) và $1/n$ là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich.

2.4. Xác định đặc điểm hình thái than sinh học

Trong nghiên cứu này, hình thái học của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope) trên thiết bị Thermo Scientific, model Prisma E SEM. Diện tích bề mặt riêng của TSH được xác định theo phương pháp BET (Brunauer–Emmett–Teller) trên

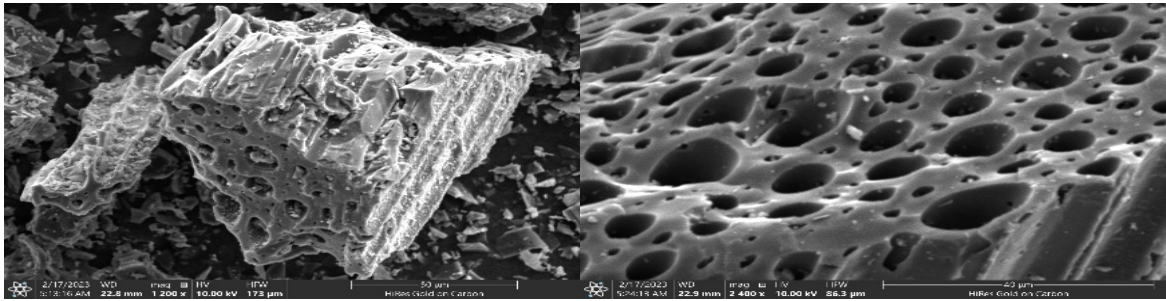
thiết bị ASAP-200. Ngoài ra, phổ hồng ngoại FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) trên thiết bị Thermo Scientific, model Nicolet iS5, USA được dùng để xác định các nhóm liên kết trên TSH trong vùng bước sóng 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của than tre

SEM: Hình thái bề mặt thể hiện qua ảnh SEM trong Hình 1 cho thấy TSH nhiệt phân từ xiên que tre có cấu trúc giống như một mạng lưới được tạo thành từ nhiều đường ống nhỏ do vẫn còn duy trì một phần của cấu trúc sợi sinh khối. Khi phóng to ảnh có thể nhìn rõ được cấu trúc lỗ xốp phức tạp trên bề mặt than với nhiều vi lỗ kích thước khác nhau, điều này

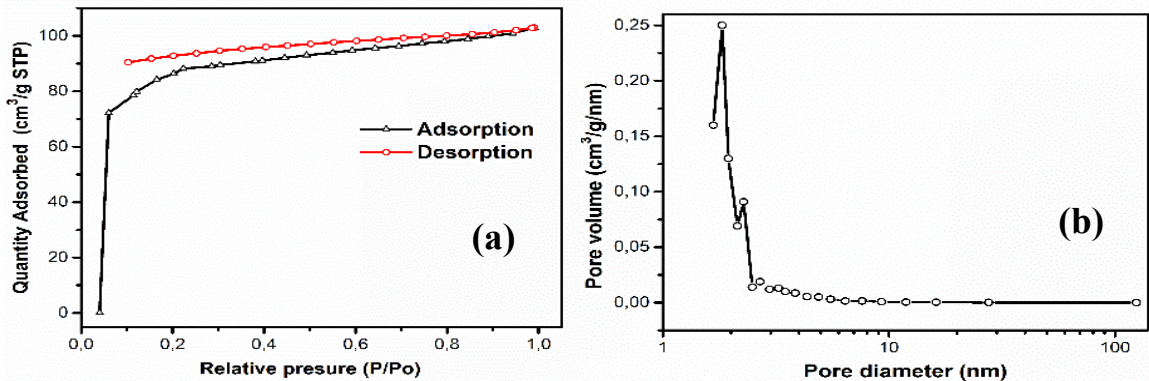
tạo nhiều thuận lợi cho quá trình hấp phụ giúp TSH có thể giữ được nhiều nhất chất ô nhiễm trong các lỗ rỗng (Mai & Tuyen, 2016; Cường, 2021). Cấu trúc hình thái tương tự của than tre có thể tìm thấy trong các nghiên cứu của Li et al. (2014), Li et al. (2019) và Chioma et al. (2023). Các nghiên cứu này đã nhận thấy rằng than tre bắt đầu xuất hiện các lỗ rỗng khi nhiệt độ nhiệt phân tre ở nhiệt độ $> 450^\circ\text{C}$. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nhiệt phân càng cao, sự hình thành các micropore sẽ càng nhiều do có nhiều nhóm chức chứa oxy bị phân hủy trong quá trình nhiệt phân sẽ hiện diện trên bề mặt hoặc trong các lỗ rỗng, điều này có thể cản trở sự hấp phụ chất ô nhiễm của TSH.



Hình 1. Hình ảnh SEM của TSH từ xiên que tre

BET. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng cho thấy than tre có diện tích bề mặt riêng lớn khoảng $284,59\text{ m}^2/\text{g}$ với kích thước lỗ xốp khoảng $1,95\text{ nm}$. Hình 2 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp tách biệt nhau, không chồng lấn lên nhau ngay cả ở áp

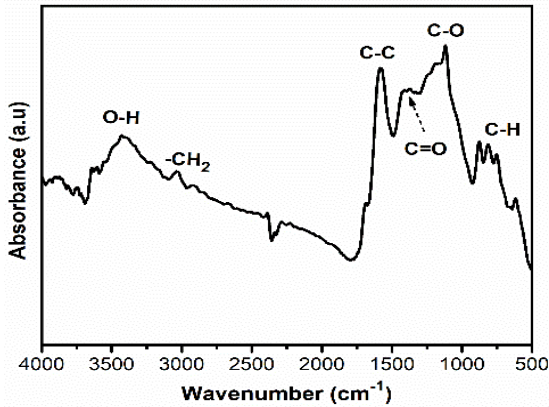
suất tương đối thấp. Điều này cho thấy rằng, mẫu TSH thu được chủ yếu chứa các micropore và sự hấp phụ trong các lỗ này thường xảy ra theo cơ chế lấp đầy thể tích lỗ và không xảy ra sự ngưng tụ mao quản (Li et al., 2014; Wen et al., 2021).



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 ở 77K (a) và phân bố kích thước lỗ xốp theo phương pháp BJH

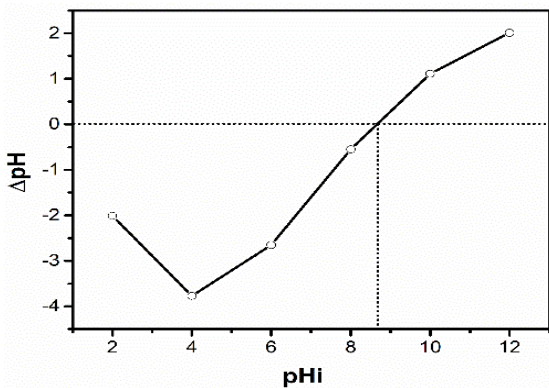
FTIR: Kết quả phân tích FTIR ở Hình 3 cho thấy trên bề mặt than tre tồn tại các dao động kéo dài $-\text{CH}_2$ của các nhóm aliphatic (3040 cm^{-1}), dao động của vòng C-C trong lignin (1580 cm^{-1}), và liên kết C-H trong các hợp chất thơm và dị nguyên tử ($680-910\text{ cm}^{-1}$). Đặc biệt, trong than tre xuất hiện các

nhóm chức oxy như nhóm hydroxyl (3420 cm^{-1}), carbonyl (1400 cm^{-1}), C-O trong xenlulozo, hemixenlulozo ($1300-1070\text{ cm}^{-1}$). Đây là các nhóm chức đóng vai trò quan trọng cho quá trình loại Cr(VI) bằng phương pháp hấp phụ (Li et al., 2014; Zhang et al., 2018).



Hình 3. FTIR của TSH

pH đẳng điện: Đối với vật liệu dùng làm chất hấp phụ, điểm điện tích không (PZC) đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các loại ion từ dung dịch lên bề mặt chất rắn. Từ Hình 4 cho thấy pH đẳng điện của TSH thu được từ nhiệt phân xielen tre có giá trị là 8,7. Điều này có nghĩa là khi pH < 8,7, bề mặt của chất hấp phụ mang điện tích dương, vật liệu có khả năng hấp phụ các chất anion. Và ngược lại khi pH > 8,7 tổng điện tích bề mặt TSH mang điện tích âm, vật liệu hấp phụ các cation tốt hơn.

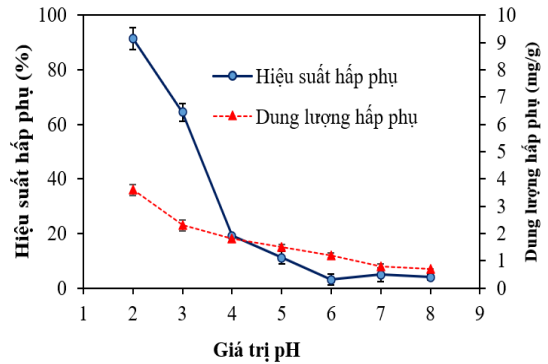


Hình 4. pH đẳng điện của TSH

3.2. Khả năng hấp phụ Cr(VI) của TSH

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

pH dung dịch là một yếu tố có ảnh hưởng quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ để loại bỏ Cr(VI) bằng TSH vì nó ảnh hưởng lớn đến các dạng hấp phụ chiếm ưu thế của Cr(VI) và điện tích bề mặt của chất hấp phụ trong dung dịch (Wang et al., 2017; Zhang et al., 2018).



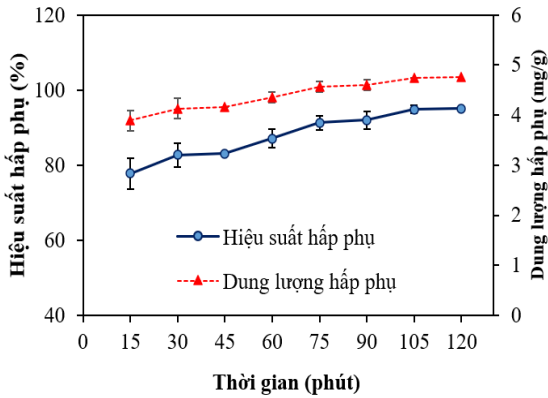
Hình 5. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH ở Hình 5 cho thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI) giảm dần khi pH dung dịch tăng. Tại pH = 2, hiệu suất hấp phụ Cr(VI) đạt cao nhất khoảng 91,5% và dung lượng hấp phụ khoảng 4,57 mg/g. Có thể giải thích như sau: trong khoảng pH từ 2 – 8 và nồng độ nghiên cứu là 50 mg/L thì Cr(VI) tồn tại trong dung dịch chủ yếu ở dạng anion HCrO_4^- và CrO_4^{2-} . TSH có giá trị pH_{pzc} là 8,7 cho thấy điện tích bề mặt của than là cực kỳ dương khi giá trị pH của dung dịch thấp hơn pH_{pzc} . Do đó, ion Cr(VI) mang điện tích âm trong dung dịch lúc này bị hút tĩnh điện bởi bề mặt tích điện dương của TSH nên dung lượng hấp phụ khá cao và cao nhất ở pH = 2. Ở pH > 4, khả năng hấp phụ giảm là do sự gia tăng điện tích âm trên bề mặt than nên lực hút tĩnh điện giữa bề mặt than và ion Cr(VI) giảm, và do đó ở giá trị pH > 4 thì khả năng hấp phụ Cr(VI) của TSH tạo thành đều rất thấp.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Qua Hình 6 có thể kết luận rằng thời gian hấp phụ có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ Cr(VI) vào bề mặt vật liệu. Khi tăng thời gian từ 15 - 120 phút, thì hiệu suất hấp phụ Cr(VI) tăng từ 77,8% đến 95,1% và dung lượng hấp phụ tăng dần đều từ 3,9 mg/g đến 4,8 mg/g. Trong 15 phút đầu, khả năng hấp phụ đạt được 77,8% đây là khoảng thời gian lượng Cr(VI) được hấp phụ nhanh nhất. Vì các tâm liên kết dễ dàng tạo tương tác với Cr(VI) vào lỗ xốp. Sau đó, trong khoảng thời gian từ 30 – 105 phút hiệu suất hấp phụ tăng từ 82,7% lên 92% do sự cạnh tranh của các Cr(VI) để tương tác với các tâm liên kết trên bề mặt của vật liệu hấp phụ và cần thời gian để các Cr(VI) khuếch tán vào trong các lỗ xốp. Từ 105 phút trở đi, quá trình hấp phụ gần như tiến đến trạng thái cân bằng nên hiệu suất hấp phụ tăng khá chậm đạt từ 94,9% lên 95,1% do các tâm liên kết đã được lấp đầy bởi các Cr(VI) hoặc các Cr(VI) đã được hấp phụ hết (trường hợp các tâm liên

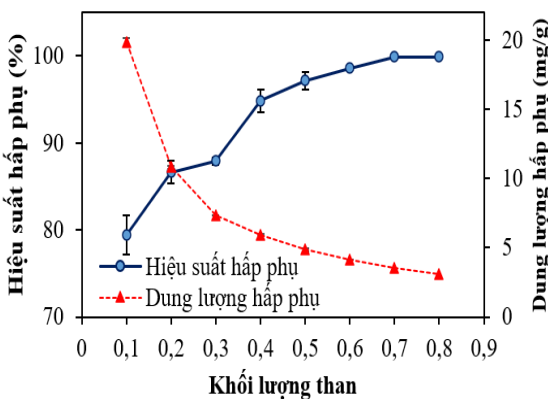
kết vẫn còn). Vì vậy chọn mốc thời gian 105 phút để tiến hành nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng than

Hiệu suất hấp phụ cũng phụ thuộc nhiều vào khối lượng vật liệu hấp phụ. Kết quả ở Hình 7 cho thấy khi tăng khối lượng TSH từ 0,1 g đến 0,8 g thì hiệu suất hấp phụ Cr(VI) cũng tăng theo từ 79,4% đến 99,9%. Và ngược lại, dung lượng hấp phụ lại giảm dần từ 19,9 – 3,1 mg/g. Khi khối lượng TSH tăng từ 0,1g đến 0,5g thì hiệu suất hấp phụ tăng nhanh, sau đó tăng chậm dần lại cho đến khi khối lượng TSH > 0,6 g thì không cho thấy sự thay đổi đáng kể nào trong hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI) khi tăng thêm mỗi 0,1g than. Điều đó chứng tỏ rằng, sự hấp phụ đã đạt trạng thái ổn định. Vì vậy, trong thí nghiệm này chọn liều lượng TSH tối ưu về chi phí là 0,6 g than, việc gia tăng khối lượng nữa sẽ gây tổn chi phí nguyên liệu nhưng hiệu quả tăng rất nhỏ (Hadjittofi et al., 2014).

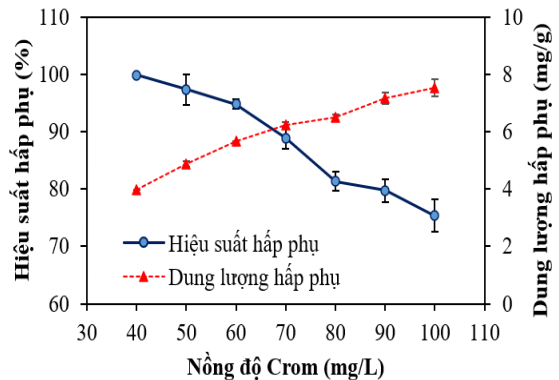


Hình 7. Ảnh hưởng của khối lượng than

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu

Từ Hình 8 có thể thấy rằng khi tăng nồng độ Cr(VI) từ 40 - 100mg/L, thì ở hiệu suất hấp phụ giảm từ 99,8% xuống 75,3%; trong khi đó dung

lượng hấp phụ có xu hướng tăng từ 4 mg/g đến 7,5 mg/g. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ Cr(VI) của TSH thu được từ nhiệt phân xiên que tre phụ thuộc đáng kể vào nồng độ Cr(VI) ban đầu. Nhìn chung, khi nồng độ Cr(VI) trong dung dịch ban đầu còn thấp các trung tâm hoạt động trên bề mặt của TSH vẫn chưa được lấp đầy bởi Cr(VI) nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao, càng tăng nồng độ chất bị hấp phụ lên thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu sẽ giảm (Hadjittofi et al., 2014). Trong điều kiện hấp phụ: 0,6g TSH/ 50 mL dung dịch; pH 2 và thời gian hấp phụ là 105 phút, khi nồng độ Cr(VI) ban đầu khoảng 40 mg/L, thì nồng độ Cr(VI) sau hấp phụ là 0,1 mg/L, đạt yêu cầu theo quy chuẩn kỹ thuật Việt Nam QCVN 40:2021/BTNMT về nước thải công nghiệp cột B.



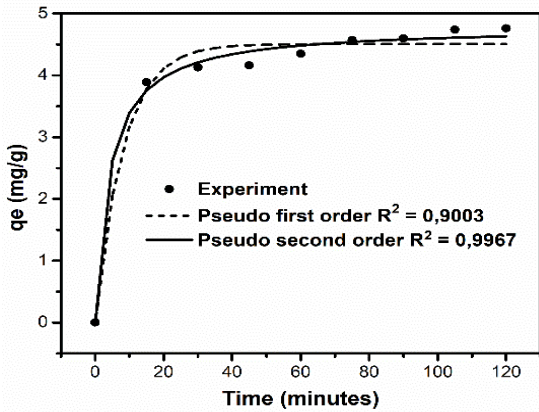
Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu

3.2.5. Mô hình động học quá trình hấp phụ Cr(VI) lên than sinh học

Động học các quá trình hấp phụ ion kim loại được sử dụng để xác định kiểu quá trình chi phối cơ chế hấp phụ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian hấp phụ ở Hình 6 được sử dụng để nghiên cứu mô hình động học quá trình hấp phụ Cr(VI) lên TSH thông qua 2 mô hình phổ biến: mô hình động học biểu kiến bậc nhất (phương trình 2) và mô hình động học biểu kiến bậc hai (phương trình 3).

Kết quả tính toán các thông số hằng số tốc độ hấp phụ (k) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (q_e) thể hiện ở Bảng 1 cho thấy giá trị q_e tính theo phương trình động học biểu kiến bậc 1 (1,61 mg/g) khác xa giá trị q_e xác định từ thực nghiệm (4,79 mg/g). Trong khi đó q_e tính theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 (4,84 mg/g) không khác nhiều so với q_e xác định từ thực nghiệm, đồng thời hệ số tương quan R² > 0,99. Điều này chứng tỏ, mô hình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ Cr(VI) lên TSH, với giả định rằng tỷ lệ hấp phụ tỷ lệ thuận đối với các vị trí

bề mặt có sẵn của chất hấp phụ và hấp phụ hóa học là bước kiểm soát tốc độ (Ho and Wang, 2004). Kết quả này cũng tương đồng với kết quả của các công trình nghiên cứu sự hấp phụ Cr(VI) lên các vật liệu khác nhau như than từ vụn gỗ tre biến tính bằng chitosan (Hang et al., 2020), than tre hoạt hóa bằng FeCl₂ (Zhong et al., 2023), và than hoạt hóa có nguồn gốc từ trấu (Oluwasola et al., 2020).



Hình 9. Mô hình động học quá trình hấp phụ Cr(VI) trên TSH

Bảng 1. Các giá trị k và q_e tính theo phương trình động học biểu kiến bậc một và biểu kiến bậc hai

Phương trình động học	q _e (mg/g)	k ₁ (phút) (g/mg/phút)	k ₂	R ²
Bậc 1	1,61	0,029	--	0,9003
Bậc 2	4,84	--	0,043	0,9967

3.2.6. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) lên than sinh học

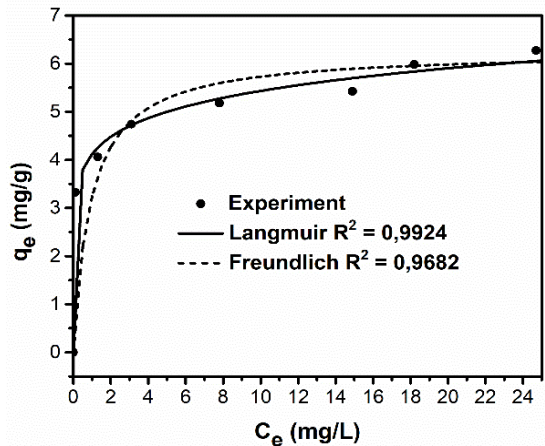
Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ là mô hình toán học mô tả sự phân bố của hàm lượng Cr(VI) trong nước

Bảng 2. Các thông số động học trong phương trình Langmuir và Freudlich

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .g ⁻¹)	R ²
6,26	1,07	0,9924	8,82	4,17	0,9682

Giá trị dung lượng hấp phụ của vật liệu trong nghiên cứu này lớn hơn so với các vật liệu của một số tác giả khác như mùn cưa biến tính (Selvi et al., 2001); hạt *Pistacia terebinthus* L. (Deveci and Kar, 2013); vỏ cà phê biến tính (Berihun, 2017) và thấp hơn một số vật liệu như rom lúa mì (Tytlak et al., 2015) và vỏ thom (Shakya and Agarwal, 2019). Vật

dựa trên các giả định liên quan đến đồng nhất/ không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ Cr(VI) cũng được đánh giá qua hai mô hình hấp phụ phổ biến là mô hình đẳng nhiệt Langmuir và đẳng nhiệt Freundlich. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy hệ số tương quan R² khá cao (R² > 0,99) cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ngược lại hệ số tương quan R² cho mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich lại có giá trị thấp (0,94 < R² < 0,98). Như vậy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ ion Cr(VI) trên TSH chế tạo từ xiên que, với giả định rằng sự hấp phụ xảy ra đồng nhất và chỉ có thể xảy ra ở lớp đơn bề mặt, dung lượng hấp phụ cực đại của than tre là 6,26 mg/g. Bảng 3 so sánh khả năng hấp phụ Cr(VI) của một số vật liệu hấp phụ có nguồn gốc từ biomass để nhìn nhận rõ hơn khả năng hấp phụ Cr(VI) của các vật liệu hấp phụ được sản xuất từ xiên que tre.



Hình 10. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir cho quá trình hấp phụ Cr(VI)

liệu thu được có dung lượng hấp phụ tương đối so với các vật liệu được công bố trước đây. Mặc dù sự so sánh chỉ có tính tương đối do điều kiện nghiên cứu khác nhau, nhưng điều này cũng cho thấy tiềm năng, có tính ứng dụng cao trong xử lý nước của vật liệu hấp phụ tạo thành từ nhiệt phân vật liệu thải xiên que tre.

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ Cr(VI) của một số vật liệu hấp phụ từ biomass

Vật liệu hấp phụ	q _{max} (mg/g)	TLTK
Xiên que tre	6,26	Nghiên cứu này
Mùn cưa cây dừa	3,6	Selvi et al. (2001)
Hạt Pistacia terebinthus L.	3,5	Deveci and Kar (2013)
Rom lúa mì	24,6	Tytlak et al. (2015)
Vỏ cà phê	5,26	Berihun (2017)
Vỏ thom	23,8	Shakya and Agarwal (2019)

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng vật liệu thải xiên que tre là một dạng vật liệu hấp phụ tiềm năng trong loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước thải với diện tích bề mặt riêng BET lớn là 285 m²/g. Trong điều kiện pH 2 với khối lượng 0,6 g TSH và 50 mL dung dịch Cr(VI) có nồng độ ban đầu là 40 mg/L thì sự hấp phụ Cr(VI) có thể đạt cân bằng sau khoảng 105 phút tiếp xúc với dung lượng hấp phụ đạt 4,0 mg/g và hiệu suất là 99,8%, đồng thời nồng độ

Cr(VI) trong nước thải sau hấp phụ đạt tiêu chuẩn xả thải. Kết quả nghiên cứu chứng tỏ pH dung dịch, thời gian hấp phụ, khối lượng TSH, nồng độ Cr(VI) ban đầu ảnh hưởng đáng kể đến khả năng loại bỏ Cr(VI) trong nước thải. Đồng thời kết quả nghiên cứu đã xác định được tốc độ quá trình hấp phụ Cr(VI) trên TSH sản xuất từ xiên que tre được kiểm soát phần lớn bởi quá trình hấp phụ hóa học theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, và quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 6,26 mg/g. Nhìn chung, sử dụng vật liệu hấp phụ sản xuất từ vật liệu thải xiên que tre có nhiều ưu điểm trong xử lý nước thải, đặc biệt tận dụng được nguồn phế thải mang lại lợi ích cho xã hội và góp phần giảm thiểu chất thải, bảo vệ môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh, theo Quyết định số 265/TĐHTPHCM ngày 20 tháng 3 năm 2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Berihun D. (2017). Removal of chromium from industrial wastewater by adsorption using coffee husk, *Journal of Material Science & Engineering*, 6(2), 1000331-1000337. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000331>

Chan, L. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2008). Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon, *Desalination*, 218, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.026>

Chioma, A. O., Olubunmi O. A., Samson O. O., Gloria T. A., Abiodun E. A., & Clement O. F. (2023). Potential application and regeneration of bamboo biochar for wastewater treatment: A review. *Advances in Bamboo Science*, 2, 100012-100020. <https://doi.org/10.1016/j.bamboo.2022.100012>

Cường, N. X. (2021). Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm methylene blue trong môi trường nước bằng than sinh học từ sinh khối cây mai dương. *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, 37(2), 43-54. <https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4582>

Deveci H., & Kar, Y. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.001>

Evita, A., Dimitrios, K., & Evan, D. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.007>

Hadjittofi, L., Prodromou, M., & Pashalidis, I. (2014). Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 159, 460-464. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.073>

Hang, Z., Xiao, R., Li, R., Ali, A., Chen, A., & Zhang, Z. (2020). Enhanced aqueous Cr(VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues. *Chemosphere*, 261, 127694-127702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127694>

Ho, Y. S., & Wang, C. C. (2004). Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process Biochemistry*, 39 (6), 761–765. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00184-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00184-5)

Huang, W., Chen, J., & Zhang, J. (2018). Adsorption Characteristics of Methylene Blue by Biochar Prepared Using Sheep, Rabbit and Pig Manure. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29), 29256-29266. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2906-1>

Li, T. T., Tong, Z. H., Gao, B., Li, Y. C., Smyth A., & Bayabil H. K. (2019). Polyethyleneimine-

- modified biochar for enhanced phosphate adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7420-7429.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07053-2>
- Li, Y., Shao, J., & Wang, X. (2014). Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy & Fuel*, 28(8), 5119-5127.
<https://doi.org/10.1021/ef500725c>
- Linh, H. N. N., Nga, N. T. T., Vu, N. T. A., Trung, T. D., & Huan, T. M. (2023). Thực trạng rác thải tại một số trường trung học cơ sở ở quận thanh khô, thành phố Đà Nẵng năm 2022, *Tạp chí Y dược học Cần Thơ*, 58, 72-78.
<https://doi.org/10.58490/ctump.2023i58.696>
- Mai, V. T., & Tuyên, T. V. (2016). Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H₃PO₄ và NaOH, *Tạp chí Khoa học: Các Khoa học Trái đất và môi Trường*, 32, 274-281.
<https://js.vnu.edu.vn/EES/article/view/2779>
- Oluwasola O., Abiodun P. O., Rasheed, U. O., Oluwafunke, O. O., & Onyinyechukwu, A. O. (2020). Adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solution using rice husk-based activated carbon: Optimization, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Quality Management*, 30, 61-77.
<https://doi.org/10.1002/tqem.21704>
- Phuong, N. V., Hương, M., & Huệ, N. T. (2018). Đánh giá ô nhiễm kim loại (Cu, Pb, Cr) và As trong trầm tích cửa sông Soài Rạp, hệ thống sông Sài Gòn - Đồng Nai. *Tạp chí Môi trường, số chuyên đề*, 26-30.
<http://tapchimoitruong.vn/nguyen-cuu-23Selvi>
- K., Pattabhi, S., & Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80, 87-89.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2)
- Shakya, A., & Agarwal, T. (2019). Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment, *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111497 - 111508.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>
- Thuy, H. T. T., Vy, N. N. H., & Loan, T. T. C. (2007). Anthropogenic Input of Selected Heavy Metals (Cu, Cr, Pb, Zn and Cd) in the Aquatic sediments of Hochiminh City, Vietnam. *Water Air Soil Pollut* (2007) 182:73–81.
<https://doi.org/10.1007/s11270-006-9321-9>
- Tổng cục Môi trường. (2011). Tài liệu kỹ thuật: Hướng dẫn đánh giá sự phù hợp của công nghệ xử lý nước thải và giới thiệu một số công nghệ xử lý nước thải đối với ngành chế biến thủy sản, dệt may, giấy và bột giấy. 132 trang.
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., & Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions, *Environmental Science Pollution Research*, 22, 5985-5994.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3752-4>
- Vincent J. B. (2017). New Evidence against Chromium as an Essential Trace Element. *Nutrients*, 147(12), 2212-2219. <https://doi.org/10.3945/jn.117.255901>.
- Wang, Y., & Liu, R. (2017). Comparison of Characteristics of Twenty-One Types of Biochar and Their Ability to Remove Multi-Heavy Metals and Methylene Blue in Solution. *Fuel Processing Technology*, 160, 55-63.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.019>
- Wen, Z., Wang, Q., Yang, Y., & Si, L. (2021). Pore Structure Characteristics and Evolution Law of Different-Rank Coal Samples. *Geofluids*, 2021, Article ID 1505306, 1-17.
<https://doi.org/10.1155/2021/1505306>
- Zhang, J., Yin, H., Chen, L., Liu, F., & Chen, H. (2018). The role of different functional groups in a novel adsorption-complexation-reduction multi-step kinetic model for hexavalent chromium retention by undissolved humic acid. *Environmental Pollution*, 237, 740-746.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.120>
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman A. (2019). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256-257, 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>
- Zhong, M., Liu, X., Ma, J., & Shang, L. (2023). Bamboo-activated carbon synthesized by one-pot pyrolysis and FeCl₂ activation for the removal of Cr(VI) in aqueous solutions. *Water*, 15(10), 1891-1906.
<https://doi.org/10.3390/w15101891>