

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ARSENIC TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU CARBON TỪ TÍNH TỔNG HỢP TỪ NGUỒN THẢI RƠM RẠ

Nguyễn Ngọc Bích^{1,3*}, Nguyễn Hữu Nghị¹ và Nguyễn Đình Thành^{2,3}

¹Trung tâm Thực hành - Thí nghiệm, Trường Đại học Đồng Tháp

²Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Tác giả liên hệ: nnbich@dtu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 01/02/2021; Ngày nhận chỉnh sửa: 11/6/2021; Ngày duyệt đăng: 12/7/2021

Tóm tắt

Vật liệu carbon từ tính có khả năng xử lý hiệu quả nguồn nước ô nhiễm arsenic đã được tổng hợp thành công từ nguyên liệu ban đầu là: nguồn thải rơm rạ, $FeCl_3$, và KOH bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp. Tính chất đặc trưng của sản phẩm được đánh giá bởi các phương pháp: XRD, SEM, EDX, FT-IR, BET và VSM. Kết quả cho thấy, vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng khá cao ($171 \text{ m}^2/\text{g}$) và độ từ hóa lớn (33 emu/g). Quá trình hấp phụ $As(V)$ trong dung dịch nước được mô tả tốt bởi mô hình động học biểu kiến bậc hai và phù hợp với cả mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Với nồng độ ban đầu là $400 \mu\text{g.L}^{-1}$, hàm lượng arsenic trong nước sau khi xử lý thấp hơn giới hạn cho phép trong nước uống ($10 \mu\text{g/L}$) theo quy định của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO). Như vậy, vật liệu carbon từ tính thu được có hiệu quả xử lý ion $As(V)$ trong nước tốt, chi phí thấp, dễ thu hồi bởi nguồn từ trường ngoài, hứa hẹn trở thành chất hấp phụ tiềm năng xử lý nguồn nước ô nhiễm arsenic.

Từ khóa: Carbon hóa thủy nhiệt (HTC), rơm rạ, xử lý arsenic.

USING RICE STRAW TO PREPARE MAGNETIC CARBON MATERIAL FOR ARSENIC REMOVAL

Nguyen Ngoc Bich^{1,3*}, Nguyen Huu Nghi¹, and Nguyen Dinh Thanh^{2,3}

¹*IT and Lab Center, Dong Thap University*

²*Institute of Applied Materials Science, Viet Nam Academy of Science and Technology*

³*Graduate University of Science and Technology, Viet Nam Academy of Science and Technology*

*Corresponding author: nnbich@dthu.edu.vn

Article history

Received: 01/02/2021; Received in revised form: 11/6/2021; Accepted: 12/7/2021

Abstract

Magnetic carbon material has been successfully synthesized from rice straw, $FeCl_3$ and KOH by hydrothermal carbonization method at low temperature. Batch studies were conducted to examine the adsorption kinetics and adsorption capacity of magnetic carbon material (MC) for $As(V)$. The obtained materials were characterized using XRD, SEM, EDX, FT-IR, BET, and VSM. It shows that the obtained materials have high specific surface area ($171\text{ m}^2/\text{g}$) and magnetization (33 emu/g). The pseudo-second order rate equation was found to describe better the kinetics of arsenic adsorption than the pseudo-first order. Although the two models both describe the experimental data well, the isotherm data for $As(V)$ removal fitted better with the Langmuir equation compared with the Freundlich model. With an initial arsenic concentration of $400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the content after adsorption treatment was lower than the allowable arsenic limit in drinking water ($10\text{ }\mu\text{g/L}$) as prescribed by the World Health Organization (WHO). Therefore, the sample had a high surface area, magnetic properties and removal of arsenic ion from aqueous solution, appearing to be a potential adsorbent.

Keywords: Hydrothermal carbonization, rice straw, removal of arsenic.

1. Giới thiệu

Arsenic là một chất cực độc đã được chứng minh là nhân tố gây ra rất nhiều căn bệnh nguy hiểm cho con người trên toàn thế giới. Ở Việt Nam, nguồn nước giếng khoan của các tỉnh Đồng bằng sông Hồng như: Hà Nam, Nam Định, Hà Tây, Hưng Yên, Hải Dương và Đồng bằng sông Cửu Long như: An Giang, Đồng Tháp đều bị nhiễm *arsenic* rất cao, vượt xa giới hạn cho phép của WHO là 10 µg/L (Nguyen và Itoi, 2009).

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp để xử lý *arsenic* như: hấp phụ, kết tủa, trao đổi ion, lọc qua màng. Mỗi phương pháp đều có ưu điểm và hạn chế riêng nhưng nhìn chung chúng vẫn chưa thể đáp ứng được yêu cầu, do có chi phí vận hành và bảo trì cao hoặc có thể tạo ra lượng cặn lớn. Do đó, việc sử dụng các phụ phế phẩm nông nghiệp như than gỗ, trấu, mùn cưa, vỏ chuối, vỏ cam, rơm, bùn thải bột, lông gà, chitosan... làm chất hấp phụ giá rẻ, thân thiện với môi trường được nghiên cứu rộng rãi để loại bỏ các loại chất ô nhiễm khác nhau (Asere và cs., 2017; Besharati và cs., 2019; Wang và cs., 2015). Hơn nữa, việc từ hóa vật liệu chứa carbon có nguồn gốc biomass bằng phương pháp thủy nhiệt là một phương pháp đang được quan tâm nhiều bởi sản phẩm có khả năng hấp phụ tốt, chi phí thấp và có thể dễ dàng loại bỏ khỏi các dung dịch bằng thiết bị tách từ (Ai và cs., 2011; Guo và cs., 2018; Liu và cs., 2014; Tu và cs., 2017).

Rơm rạ là một loại lignocellulose chứa carbon dồi dào, rẻ tiền ở nước ta. Giống với các nguồn biomass khác, thành phần của lignocellulose trong rơm rạ bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin (Rangabhashiyam và Balasubramanian, 2019). Trong ngành công nghiệp giấy, biomass thường được xử lý kiềm trước để loại bỏ lignin. Công đoạn này thải ra một lượng lớn dung dịch đen chứa thành phần chính là lignin, có thể được nghiên cứu sử dụng làm nhiên liệu, sản xuất hóa chất và vật liệu chứa carbon (Zhu và cs., 2017). Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành đồng thời carbon hóa và từ hóa rơm rạ bằng KOH và FeCl₃ bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá khả năng hấp phụ As(V) trong nước trên vật liệu carbon từ tính thu được.

2. Thục nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nguồn nguyên liệu rơm rạ được lấy tại đồng ruộng huyện Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp, Việt Nam. Sau khi thu về được rửa sạch và sấy khô ở 105°C

trong 24 giờ. Rơm khô sau đó được nghiền mịn và rây, với kích thước lỗ rây là 250 µm.

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm gồm: KOH, FeCl₃.6H₂O, NaOH và HCl đều của hãng Xilong, Trung Quốc. Dung dịch gốc H₃AsO₄ nồng độ 1000 mg/l As của hãng Merck, Đức.

2.2. Điều chế carbon từ tính

Đầu tiên, lấy 5 g rơm (RS) trộn với 50 ml dung dịch KOH 5%. Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào autoclave có thể tích 100 ml rồi đặt trong tủ sấy. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 120°C trong 4 giờ. Để nguội, lọc bỏ cặn thu được dung dịch chiết xuất lignin hòa tan trong KOH. Tiếp theo, nhỏ từ từ 20 ml dung dịch chứa 0,025 mol FeCl₃ vào 50 ml dung dịch chiết xuất trên và khuấy đều trong 1 giờ. Sau đó, chuyển toàn bộ hỗn hợp vào autoclave có thể tích 100 ml. Quá trình carbon hóa thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 180°C trong 14 giờ. Để nguội, rồi lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến khi đạt môi trường trung tính. Cuối cùng, sấy khô ở 40°C trong 12 giờ thu được vật liệu carbon từ tính (MC).

2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu MC được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance - Bruker, với tia CuKα có λ = 0,154056 nm. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM được chụp trên thiết bị S4800 - Hitachi và ảnh TEM được chụp trên thiết bị JEM1010 - JEOL. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của mẫu bột MC được ghi trên thiết bị JED-2300 Analysis Station. Phổ FT-IR được ghi bởi thiết bị Tensor II - Bruker trên nền KBr. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng cách chụp BET trên thiết bị Quantachrome NovaWin. Độ từ hóa VSM được đo trên thiết bị VSM 7307 - Lake Shore. Nồng độ As(V) còn lại trong dịch lọc được xác định trên thiết bị Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.

2.4. Đánh giá sự hấp phụ

2.4.1. Thục nghiệm hấp phụ

Cho 0,1 g MC vào trong 100 mL dung dịch chứa ion As(V) ở nồng độ và pH xác định. Khuấy trộn huyền phù lỏng cho đến khi sự hấp phụ đạt cân bằng. Vật liệu hấp phụ sau đó được lọc tách và đo nồng độ As(V) còn lại trong dịch lọc. Hiệu suất loại bỏ ion As(V), *H*(%) tại thời điểm *t*, được tính theo phương trình (1) (Dallel và cs., 2018).

$$H\% = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100. \quad (1)$$

Trong đó C_0 ($\mu\text{g/L}$) là nồng độ của As(V) ban đầu, C_t ($\mu\text{g/L}$) là nồng độ của As(V) tại thời điểm t (phút). Dung lượng hấp phụ tại thời điểm t , q_t ($\mu\text{g/g}$), được tính theo phương trình (2) (Dallel và cs., 2018).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

Trong đó V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là lượng chất hấp phụ. Dung lượng hấp phụ tại cân bằng, q_e ($\mu\text{g/g}$), được tính toán bởi phương trình (3) (Dallel và cs., 2018):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

Trong đó C_e là nồng độ ion As(V) tại cân bằng.

2.4.2. pH dung dịch ban đầu

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho 0,1 g chất hấp phụ vào trong 100 mL dung dịch chứa As(V) ở nồng độ 600 $\mu\text{g/L}$ và khuấy trộn trong 120 phút. pH dung dịch chứa ion kim loại được thay đổi (bằng các dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M) ở các giá trị khác nhau: 3; 5; 7 và 9.

2.4.3. Thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Thời gian cân bằng cho sự hấp phụ As(V) được xác định thông qua nghiên cứu động học trong khoảng thời gian từ 0 - 150 phút ở các điều kiện như sau: nồng độ ban đầu là 400; 600 và 800 $\mu\text{g/L}$; pH dung dịch = 5; quá trình hấp phụ được giữ đẳng nhiệt tại 30°C. Hai mô hình động học biểu kiến bậc một/ bậc hai được sử dụng để hiểu thêm về đặc tính của quá trình hấp phụ như được cho lần lượt theo phương trình (4) và (5) như sau (Shahawy và Heikal, 2018):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}. \quad (5)$$

Trong đó, q_e ($\mu\text{g/g}$) và q_t ($\mu\text{g/g}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t , k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một (phút^{-1}) và k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai ($\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{phút})$).

2.4.4. Nồng độ As(V) ban đầu và đẳng nhiệt hấp phụ

Quy trình thực nghiệm khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ tương tự như quy trình thực nghiệm khảo sát

động học hấp phụ. Sau khoảng thời gian 120 phút tiếp xúc giữa các ion kim loại (nồng độ thay đổi từ 400 - 1200 $\mu\text{g/L}$) và bột MC, dịch lỏng được tách ra và đo lại nồng độ tương tự như trên. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu hấp phụ cân bằng. Đường đẳng nhiệt Langmuir có thể được mô tả bởi phương trình (6) như sau (Hanh và cs., 2019):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Trong đó C_e ($\mu\text{g/L}$) là nồng độ cân bằng của As(V) trong dung dịch; q_{max} ($\mu\text{g/g}$) là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp của chất hấp phụ; K_L (L/ μg) là hằng số Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ.

Hơn nữa, dạng của đường đẳng nhiệt ở trên cũng có thể được biểu thị dưới dạng hệ số tách R_L , được đưa ra trong phương trình (7) như sau (Hanh và cs., 2019):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Giá trị R_L cho thấy sự hấp phụ là thuận lợi khi $0 < R_L < 1$, không thuận lợi khi $R_L > 1$, tuyến tính khi $R_L = 1$ và thuận nghịch khi $R_L = 0$.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được cho bởi phương trình (8) như sau (Hanh và cs., 2019):

$$\lg q_e = \lg K_F + (1/n_F) \lg C_e \quad (8)$$

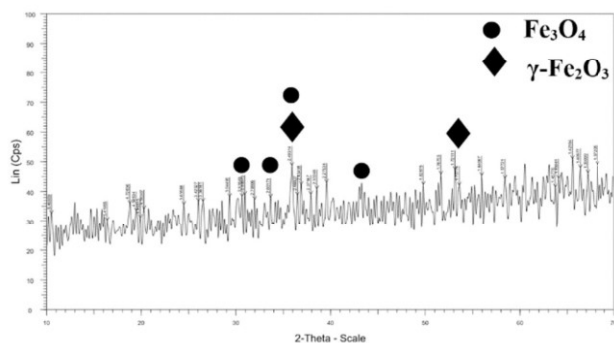
Trong đó K_F ($\mu\text{g/g} \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$) và n là các hằng số Freundlich liên quan tương ứng đến dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ. Độ lớn của n cho biết mức độ thuận lợi của quá trình và khi $n > 1$ thể hiện sự hấp phụ là thuận lợi.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Một số đặc trưng của vật liệu

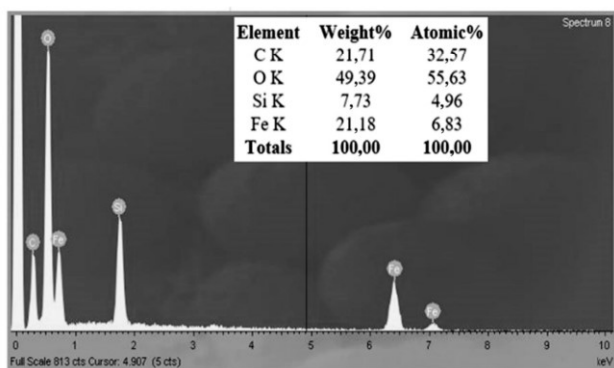
Giải đồ XRD của mẫu MC (Hình 1) cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của các pha sắt oxide có từ tính là magnetite Fe_3O_4 ($2\theta = 30,6; 33,6; 35,8; 43,5^\circ$) và maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 35,8; 53,0^\circ$). Kết quả này phù hợp với một số công trình nghiên cứu trước đây (Ai và cs., 2011; Guo và cs., 2018; Liu và cs., 2014; Tu và cs., 2017). Như vậy, trong quá trình xử lý nhiệt, các ion Fe^{3+} được thêm vào đã bị khử một

phần thành các ion Fe^{2+} và tiếp tục được chuyển đổi thành Fe_3O_4 (Ai và cs., 2011).

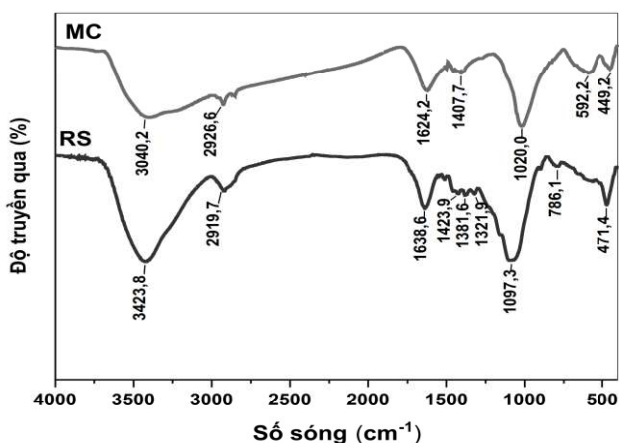


Hình 1. Giải đồ XRD của mẫu MC

Phổ chụp EDX của mẫu MC ở Hình 2 cho thấy, vật liệu carbon từ tính điều chế được có thành phần chính gồm các nguyên tố C (21,71% khối lượng), O (49,39% khối lượng), Fe (21,18% khối lượng) và có lẫn một ít các nguyên tố Si (7,73% khối lượng). Điều này có thể là do nguồn rơm ban đầu có chứa nguyên tố này.

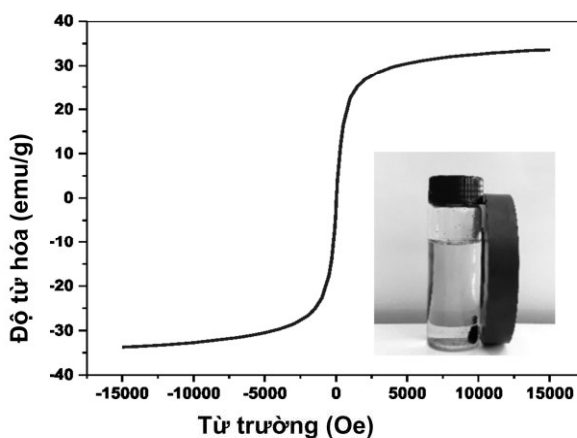


Hình 2. Phổ EDX và thành phần các nguyên tố trong mẫu MC



Hình 3. Phổ FT-IR của mẫu RS và MC

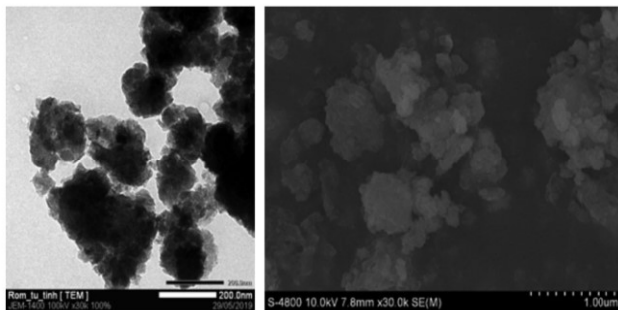
Phổ FT-IR của hai mẫu RS và MC được đưa ra ở Hình 3. Từ Hình 3 cho thấy, mẫu RS xuất hiện các dải hấp thụ tại 1423,9; 1381,6 và 1321,9 cm^{-1} là vùng dấu vân tay của các thành phần chính trong rơm rạ tương ứng là lignin (dao động biến dạng $-O-CH_3$), cellulose (dao động biến dạng $-CH$), hemicellulose (dao động hóa trị C-O) (Tu và cs., 2017). Trong khi đó, phổ FT-IR của mẫu MC chỉ có pic tại 1407,7 cm^{-1} đặc trưng của khoáng lignin, chứng tỏ rằng trong dung dịch nước đen chứa thành phần chính là lignin. Ngoài ra, đường cong FT-IR của mẫu MC quan sát thấy có pic mới xuất hiện tại số sóng 592,2 cm^{-1} . Theo các công trình (Dai và cs., 2017; Guo và cs., 2018; Liu và cs., 2014; Tu và cs., 2017), đây là đặc trưng của dao động hóa trị Fe-O, chứng tỏ có hình thành các pha sắt oxide. Các vùng dao động còn lại được ghi nhận trên cả hai đường cong phổ đều là các pic đặc trưng của vật liệu nguồn gốc biomass gồm 3423-3440 cm^{-1} (dao động hóa trị $-OH$), 2919-2926 cm^{-1} (dao động hóa trị $-CH_3$), 1624-1638 cm^{-1} (dao động hóa trị C=O), 1020-1097 cm^{-1} (dao động hóa trị Si-O-Si) và 471-449 cm^{-1} (dao động hóa trị Si-O) (Guo và cs., 2018; Rattanachueskul và cs., 2017; Tu và cs., 2017; Wu và cs., 2014).



Hình 4. Đường cong từ hóa và khả năng thu hồi bằng nam châm của mẫu MC

Đường cong từ của mẫu MC trên Hình 4 cho thấy độ từ hóa đạt khoảng 33 emu/g, tương đương với một số báo cáo (Bao và cs., 2014; Tu và cs., 2017; Zhang và cs., 2013). Điều này cho thấy vật liệu carbon từ tính MC có thể thu hồi sau khi hấp phụ bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Ảnh TEM và SEM của mẫu MC được đưa ra ở Hình 5. Từ ảnh TEM nhận thấy, mẫu MC thu được gồm các hạt sắt oxide có kích thước

khoảng 100-200 nm, được bao phủ bởi lớp than bên ngoài. Kết hợp kết quả từ ảnh SEM thấy rằng sản phẩm than từ có cấu trúc tương đối xốp, phù hợp với diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu được xác định là 171 m²/g. Kết quả BET này cao hơn so với một số công trình đã công bố (Bao và cs., 2014; Wu và cs., 2014). Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu than từ tính có đặc tính hấp phụ tốt.

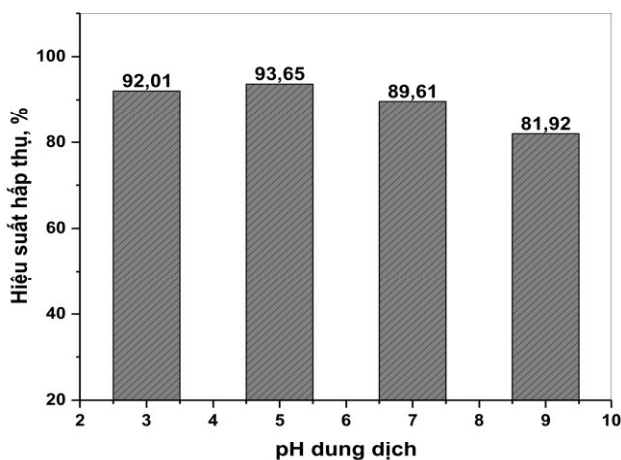


Hình 5. Ảnh TEM (trái) và SEM (phải) của mẫu MC

3.2. Kết quả khảo sát sự hấp phụ

3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ

Độ pH của dung dịch ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ do nó xác định điện tích bề mặt của chất hấp phụ và trạng thái của chất bị hấp phụ trong dung dịch. Ảnh hưởng của pH (3, 5, 7 và 9) đối với sự hấp phụ As(V) trên MC đã được nghiên cứu, kết quả như được trình bày trong Hình 6.



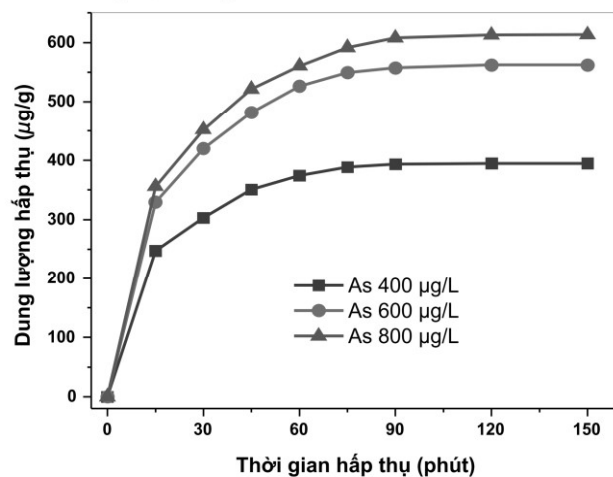
Hình 6. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ As(V) trên MC

Hình 6 cho thấy, hiệu suất hấp phụ As(V) tăng nhẹ từ 92,01% đến 93,65% khi tăng giá trị pH từ 3 đến 5. Hiệu suất hấp phụ As(V) giảm khi tăng pH > 5 tương ứng với các giá trị lần lượt là 89,61% và 81,92%

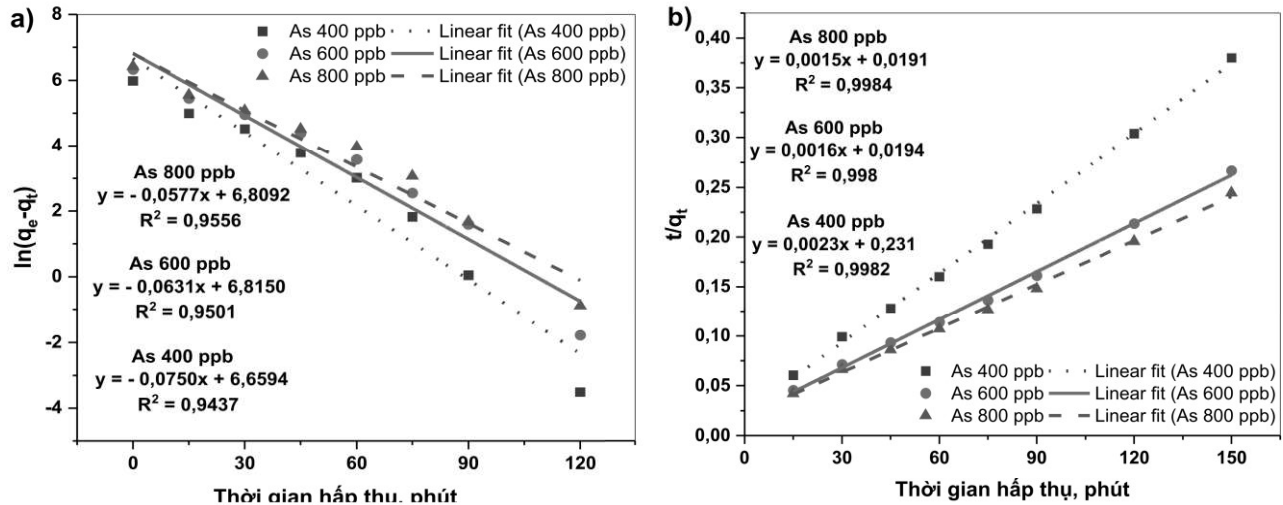
tại pH 7 và pH 9. Theo các công trình (Sharma và cs., 2010; Yao và cs., 2014), kết quả này là do trong môi trường acid, các hạt sắt tồn tại dạng $Fe(OH)_2^+$ và As(V) tồn tại dạng $H_2AsO_4^-$, vì vậy sự tương tác hút giữa bề mặt MC tích điện dương với các anion $H_2AsO_4^-$, dẫn đến hiệu quả hấp phụ cao và đạt giá trị cực đại tại pH 5. Trong khi đó, ở môi trường kiềm, các hạt sắt tồn tại dạng $Fe(OH)_4^-$ và As(V) tồn tại dạng $HAsO_4^{2-}$ và AsO_4^{3-} . Lúc này, cả bề mặt MC lẫn As(V) đều tích điện âm làm cản trở quá trình hấp phụ nên hiệu suất loại bỏ giảm dần khi pH > 5. Do đó, trong quá trình nghiên cứu chúng tôi lựa chọn pH = 5 là điều kiện thích hợp để tiến hành khảo sát.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ As(V) trên MC ở các nồng độ khác nhau: 400; 600 và 800 µg/L trong khoảng thời gian thay đổi từ 0 - 150 phút như được thể hiện trong Hình 7. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ diễn ra nhanh và mạnh trong khoảng 15 phút đầu, sự hấp phụ sau đó trở nên chậm và gần như đạt cân bằng sau khoảng 90 phút tiếp xúc. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi thực tế một lượng lớn các vị trí hấp phụ còn trống đã có sẵn cho sự hấp phụ As trong giai đoạn đầu và các vị trí hấp phụ sau đó trở nên bão hòa, hơn nữa có sự tương tác đẩy giữa các ion bị hấp phụ trên bề mặt và các ion còn lại trong dung dịch (Mostafapour và cs., 2013; Yao và cs., 2014). Để đảm bảo cân bằng hấp phụ được thiết lập hoàn toàn, chúng tôi chọn thời gian tiếp xúc tối ưu là 120 phút và giữ cố định cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ As(V)



Hình 8. Mô hình động học biểu kiến bậc một (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ ion As(V) trên vật liệu carbon từ tính MC

Các mô hình động học biểu kiến bậc một và động học biểu kiến bậc hai được khớp với các dữ liệu động học hấp phụ As(V) trên MC như được trình bày trong Hình 8. Các thông số động học, hệ số tương quan (R^2) xác định được từ hai mô hình này được liệt kê trong Bảng 1. Kết quả cho thấy rằng hồi quy tuyến tính của sự hấp phụ As(V) trên MC theo mô hình động học biểu kiến bậc hai phù hợp tốt với các dữ liệu thực nghiệm. Các giá trị R^2 theo mô hình động học biểu kiến bậc hai tại các nồng độ đều cao hơn so với R^2 tính toán được theo mô hình động học biểu kiến bậc một. Hơn nữa, về sự phù hợp giữa các giá trị $q_{e,cal}$ tính toán được từ các mô hình và các giá trị $q_{e,exp}$ theo thực nghiệm đã cho thấy mô hình động học biểu kiến bậc hai có dữ liệu

động học phù hợp tốt hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc một.

Động học hấp phụ As(V) trên MC phù hợp tốt với mô hình động học biểu kiến bậc hai hơn so với mô hình động học biểu kiến bậc một cũng đã được báo cáo ở các nghiên cứu (Hanh và cs., 2019; Yao và cs., 2014). Sự phù hợp hơn với mô hình động học biểu kiến bậc hai cho thấy tốc độ hấp phụ phụ thuộc nhiều hơn vào sự sẵn có của các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu hơn là nồng độ của các ion As(V) trong dung dịch. Hệ số tốc độ k_2 của mô hình động học biểu kiến bậc hai có xu hướng giảm khi tăng nồng độ ion As(V) ban đầu. Điều này là do có sự cạnh tranh lớn hơn đối với vị trí hấp phụ khi các ion As(V) ở nồng độ ban đầu cao hơn.

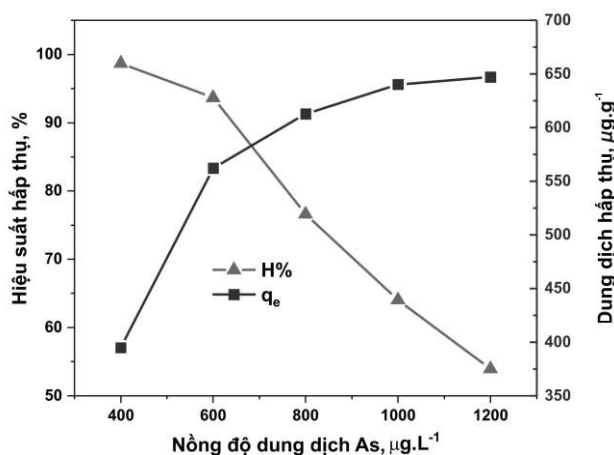
Bảng 1. Các thông số cho động học hấp phụ As(V) trên MC

C_0 ($\mu\text{g/L}$)	$q_{e,exp}$ ($\mu\text{g/g}$)	Mô hình động học bậc 1			Mô hình động học bậc 2		
		k_1 (phút^{-1})	$q_{e,cal}$ ($\mu\text{g.g}$)	R^2	$k_2 (\times 10^{-3} \text{ g.}(\mu\text{g.phút})^{-1})$	$q_{e,cal}$ ($\mu\text{g.g}$)	R^2
400	394,78	0,0750	783,37	0,9437	0,229	434,78	0,9982
600	562,30	0,0631	915,35	0,9501	0,132	625,00	0,9980
800	613,20	0,0577	910,05	0,9556	0,119	666,67	0,9984

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ As(V) ban đầu và đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khảo sát yếu tố ảnh hưởng của nồng độ As(V) ban đầu đến khả năng hấp phụ của MC được trình bày trong Hình 9. Từ Hình 9 cho thấy, dung lượng hấp phụ As(V) trên MC tăng mạnh trong khoảng nồng độ từ 400 - 600 $\mu\text{g/L}$. Nếu tiếp tục tăng nồng độ ion kim loại > 600 $\mu\text{g/L}$, dung lượng hấp phụ tuy có tăng

nhưng mức độ thay đổi không đáng kể. Dung lượng hấp phụ As(V) đạt giá trị lớn nhất là 647,10 $\mu\text{g/L}$ tại nồng độ đầu 1200 $\mu\text{g/L}$. Sự gia tăng dung lượng hấp phụ có thể do ở nồng độ As(V) cao hơn đã tạo điều kiện cho tất cả các tâm hấp phụ có sẵn trên bề mặt tham gia vào hoạt động hấp phụ, lực truyền khối lớn hơn và tăng số lượng va chạm giữa các As(V) và MC (Asere và cs., 2017; Mostafapour và cs., 2013).

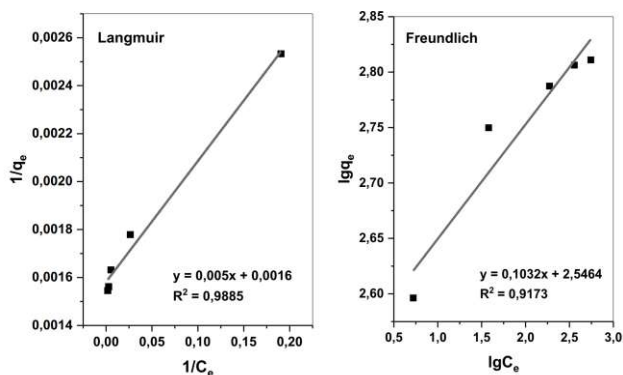


Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ As(V) ban đầu đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ As trên MC

Đồng thời, trong Hình 9 cũng cho thấy hiệu suất hấp phụ As(V) trên MC giảm lần lượt từ 98,69% đến 53,93% khi tăng nồng độ As(V) ban đầu tương ứng từ 400 đến 1200 µg/L. Việc giảm hiệu suất hấp phụ có thể do số lượng các tâm hoạt động có sẵn trên bề mặt MC giảm cùng với sự gia tăng nồng độ As(V) ban đầu (Asere và cs., 2017; Mostafapour và cs., 2013). Điều quan trọng là khi nồng độ As(V) ban đầu là 400 µg/L, với hiệu suất loại bỏ là 98,69%, thì nồng độ As(V)

còn lại sau quá trình hấp phụ là 5,25 µg/L. Như vậy, với nồng độ ban đầu là 400 µg/L, hàm lượng arsenic trong nước sau khi xử lý thấp hơn giới hạn cho phép trong nước uống (10 µg/L) theo quy định của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO).

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá dữ liệu cân bằng hấp phụ. Kết quả như được mô tả ở Hình 10 và các dữ liệu thực nghiệm thu được được tóm tắt trong Bảng 2.



Hình 10. a) Đường đẳng nhiệt Langmuir; b) Đường đẳng nhiệt Freundlich cho sự hấp phụ As(V) trên vật liệu carbon từ tính

Bảng 2. Các thông số đẳng nhiệt cho sự hấp phụ As(V) trên MC

$q_{e,exp}$ (µg/g)	Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich			
	q_{max} (µg/g)	K_L (L/µg)	R_L	R^2	K_F (µg/g.(L/µg) ^{1/n})	n_F	R^2	
552,9	625,0	0,32	0,0026	0,9885	351,88	9,69	0,9173	

Bảng 3. So sánh dung lượng hấp phụ As(V) trên MC với một số chất hấp phụ khác

Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max} , µg/g)	Tài liệu tham khảo
Carbon từ tính	625	Nghiên cứu này
Biochar gỗ tùng	265	[Wang và cs., 2015]
Biochar từ tính	429	[Wang và cs., 2015]
Chitosan	710	[Asere và cs., 2017]

Từ Hình 10 và Bảng 2 có thể nhận thấy, cả hai đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có hệ số tương quan R^2 lớn, tương ứng là 0,9885 và 0,9173, chứng tỏ hai mô hình trên đều phù hợp với quá trình

hấp phụ đẳng nhiệt As(V) trên MC. Tuy nhiên, mô hình Langmuir phù hợp so với đường đẳng nhiệt Freundlich, với các hệ số tương quan R^2 cao hơn. Giá trị $n_F = 9,69$ lớn hơn 1 và $R_L = 0,0026$ nằm trong khoảng từ 0 và 1, chứng tỏ rằng sự hấp phụ As(V) trên MC diễn ra thuận lợi. Kết quả này phù hợp với một số công trình nghiên cứu động học hấp phụ As(V) trên vật liệu có nguồn gốc biomass (Chen và cs., 2007; Hanh và cs., 2019; Wang và cs., 2015).

Từ sự so sánh giá trị q_{max} với các chất hấp phụ đã được báo cáo khác (liệt kê trong Bảng 3), có thể thấy rằng hiệu quả hấp phụ của vật liệu carbon từ tính có nguồn gốc từ rơm rạ trong nghiên cứu này tương đương hoặc có phần tốt hơn so với một số chất hấp phụ từ nguồn biomass khác. Như vậy, bằng phương pháp điều chế đơn giản và nguyên liệu rẻ tiền, có thể điều chế được vật liệu carbon từ tính hấp phụ As(V)

tốt, dễ thu hồi bằng từ trường ngoài, hứa hẹn một dòng vật liệu hiệu quả kinh tế cao trong xử lý môi trường nước ô nhiễm.

4. Kết luận

Đã điều chế thành công vật liệu carbon từ tính và đánh giá được khả năng hấp phụ xử lý As(V) trong dung dịch nước. Sản phẩm có diện tích bề mặt riêng và độ từ hóa khá cao. Phân tích các mô hình động học cho sự hấp phụ As(V) chỉ ra rằng dữ liệu thực nghiệm được mô tả tốt bởi mô hình động học biểu kiến bậc hai. Đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy cân bằng hấp phụ As(V) phù hợp với cả mô hình Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán được là 625 $\mu\text{g/g}$. Ngoài ra, nghiên cứu cũng cho thấy pH của dung dịch có ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả hấp phụ và pH = 5 là thích hợp cho sự hấp phụ. Tại giá trị pH này, với nồng độ ban đầu là 400 $\mu\text{g/L}$, hàm lượng As(V) trong nước sau khi xử lý thấp hơn giới hạn arsenic cho phép trong nước uống theo quy định của WHO. Kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ carbon từ tính trên cơ sở phế phẩm nông nghiệp rơm rạ có tiềm năng trong ứng dụng xử lý nước ô nhiễm arsenic.

Tài liệu tham khảo

- Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L. and Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J Hazard Mater*, 198, 282-290.
- Asere, T. G., Mincke, S., De Clercq, J., Verbeken, K., Tessema, D. A., Fufa, F., Stevens, C. V. and Du Laing, G. (2017). Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan-Red Scoria and Chitosan-Pumice Blends. *Int J Environ Res Public Health*, 14(895), 1-19.
- Bao, X., Qiang, Z., Chang, J., Ben, W. and Qu, J. (2014). Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water. *Journal of Environmental Sciences*, 26(5), 962-969.
- Besharati, N., Alizadeh, N. and Shariati, S. (2019). Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by Coffee and Peanut husk Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 62(3), 110-124.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S. and Dempsey, B. A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res*, 41(9), 1851-1858.
- Dai, K., Wang, F., Jiang, W., Chen, Y., Mao, J. and Bao, J. (2017). Magnetic Carbon Microspheres as a Reusable Adsorbent for Sulfonamide Removal from Water. *Nanoscale Res Lett*, 12(528), 1-9.
- Dallel, R., Kesraoui, A. and Mongi, S. (2018). Biosorption of cationic dye onto Phragmites australis fibers: Characterization and mechanism. *Journal of environmental chemical*, 6(6), 7247-7256.
- Guo, W., Wang, S., Wang, Y., Lu, S. and Gao, Y. (2018). Sorptive removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars. *R Soc Open Sci*, 5(5), 1-11.
- Hanh, N. T., Huong, P. T., Tham, N. H. T, Nguyen, N. T, Nguyen, M. V, Dinh, T. T., Nguyen, M. P., Do, T. Q, Phuong, T., Hoang, T. T., Mai, H. T. T and Tran, T. V. H. (2019). Synthesis of Iron-Modified Biochar Derived from Rice Straw and Its Application to Arsenic Removal. *Journal of Chemistry 2019*. <https://doi.org/10.1155/2019/5295610>.
- Liu, Y., Zhu, X., Qian, F., Zhang, S. and Chen, J. (2014). Magnetic activated carbon prepared from rice straw-derived hydrochar for triclosan removal. *RSC Adv.*, 4(109), 63620-63626.
- Mostafapour, F. K., Bazrafshan, E., Farzadkia, M. and Amini, S. (2013). Arsenic Removal from Aqueous Solutions by *Salvadora persica* Stem Ash. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-8.
- Nguyen, K. P. and Itoi, R. (2009). Source and release mechanism of arsenic in aquifers of the Mekong Delta, Vietnam. *J Contam Hydrol*, 103(1-2), 58-69.
- Rangabhashiyam, S. and Balasubramanian, P. (2019). The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A

- review. *Industrial Crops and Products*, 128, 405-423.
- Rattanachueskul, N., Saning, A., Kaowphong, S., Chumha, N. and Chuenchom, L. (2017). Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. *Bioresour Technol*, 226, 164-172.
- Shahawy, A. E. and Heikal, G. (2018). Regression, kinetics and isotherm models for biosorption of organic pollutants, suspended and dissolved solids by environmentally friendly and economical dried *Phragmites australis*. *RSC Advances*, 8(71), 40511-40528.
- Sharma, A., Verma, N., Sharma, A., Deva, D. and Sankararamakrishnan, N. (2010). Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: synthesis, characterization and application in arsenic removal. *Chemical engineering science*, 65(11), 3591-3601.
- Tu, Y., Peng, Z., Xu, P., Lin, H, Wu, X, Yang, L. and Huang, J. (2017). Characterization and Application of Magnetic Biochars from Corn Stalk by Pyrolysis and Hydrothermal Treatment. *BioResources*, 12(1), 1077-1089.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G. and Migliaccio, K. W. (2015). Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresour Technol*, 175, 391-395.
- Wu, R., Liu, J., Zhao, L., Zhang, X., Xie, J., Yu, B., Ma, X., Yang, S., Wang, H. and Liu, Y. (2014). Hydrothermal preparation of magnetic $Fe_3O_4@C$ nanoparticles for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 907-913.
- Yao, Shuhua, Liu, Ziru, Shi, Zhongliang Shi. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(58), 1-8.
- Zhang, C., Wang, H., Liu, F., Wang, L. and He, H. (2013). Magnetic core-shell $Fe_3O_4@C-SO_3H$ nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose. *Cellulose*, 20(1), 127-134.
- Zhu, L., Shen, F., Smith, R. L., Yan, L., Li, L. and Qi, X. (2017). Black liquor-derived porous carbons from rice straw for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 316, 770-777.