Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường
website: ctujsvn.ctu.edu.vn

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.001

TỔNG HỢP VẬT LIỆU Fe_3O_4-BIOCHAR TỪ BÃ MÍA ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ SAFRANIN O TRONG DUNG DỊCH

Đỗ Thị Mỹ Phượng, Phan Thị Thanh Tuyền và Nguyễn Xuân Lộc*

Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

**Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Xuân Lộc (email: nxloc@ctu.edu.vn)*

Thông tin chung:
Ngày nhận bài: 06/08/2022
Ngày nhận bài sửa: 17/10/2022
Ngày duyệt đăng: 04/11/2022

Title:
Synthesis of Fe_3O_4-biochar from sugarcane bagasse used for Safranin O removal from aqueous solution

Từ khóa:
Bã mía, Fe_3O_4-biochar, hấp phụ, Safranin O

Keywords:
Adsorption, Fe_3O_4-biochar, Safranin O, sugarcane bagasse

ABSTRACT

Fe_3O_4–biochar from sugarcane bagasse was used as a biosorbent to remove Safranin O (SO) dye in an aqueous solution. The surface characteristics of Fe_3O_4–biochar materials were studied by SEM/EDX method and point of zero charge (pH_{pzc}). Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the influence of solution pH, Fe_3O_4–biochar dosage, adsorption time, and initial SO concentration on the adsorption of SO by Fe_3O_4–biochar. The results showed that pH=6, Fe_3O_4–biochar dosage of 3 g in 50 mL SO sulution, adsorption time of 120 minutes, and initial SO concentration of 50 mg/L were optimum conditions for SO adsorption process. The Langmuir isotherm adsorption models described well the SO adsorption process at room temperature, with the regression coefficient R^2 of 0.94. The maximum adsorption capacity of SO calculated by the Langmuir model was 12.18 mg/g. The study demonstrated that the Fe_3O_4–biochar can be easily separated from the solution by using an external magnet and can be effectively used to remove SO cationic dye in an aqueous solution.

TÓM TẮT

Fe_3O_4–biochar từ bã mía được sử dụng làm chất hấp phụ sinh học để loại bỏ hợp chất màu Safranin O (SO) trong dung dịch. Đặc trưng bề mặt của Fe_3O_4–biochar được nghiên cứu bằng phương pháp SEM/EDX và pH_{pzc}. Các thí nghiệm theo lô được thực hiện nhằm đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch, khối lượng Fe_3O_4–biochar, thời gian hấp phụ và nồng độ SO ban đầu đến quá trình hấp phụ. Kết quả cho thấy ở pH=6, khối lượng Fe_3O_4–biochar sử dụng là 3 g trong 50 mL dung dịch SO, thời gian hấp phụ ở 120 phút và nồng độ SO ban đầu ở 50 mg/L là các điều kiện thí nghiệm thích hợp cho quá trình hấp phụ SO. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tốt quá trình hấp phụ SO tại nhiệt độ phòng với R^2 là 0,94. Dung lượng hấp phụ tối đa của quá trình hấp phụ SO là q_{max} = 12,18 mg/g. Nghiên cứu đã chứng minh rằng vật liệu Fe_3O_4–biochar từ bã mía có thể thu hồi một cách đơn giản sau quá trình xử lý và có thể sử dụng để loại bỏ cation màu SO trong dung dịch.

1. GIỚI THIỆU

Thuốc nhuộm tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp dệt, giấy, in ấn, thực phẩm và các ngành công nghiệp khác (Oladipo, 2013). Trong quá trình sản xuất, có khoảng 10-15% lượng thuốc nhuộm thải ra môi trường cùng với nước thải công nghiệp (Mohammed et al., 2014). Trong đó,

Safranin O (tên khác Safranin hay đỏ cơ bản 2) là một loại thuốc nhuộm sinh học thường được dùng trong mô học và tế bào học. Safranin O có cấu trúc hữu cơ phức tạp, do đó sự hiện diện của Safranin O trong môi trường nước có thể gây quái thai, ung thư và đột biến gen cho con người (Lellis et al., 2019). Do đó, cần phải có các biện pháp xử lý thích hợp để loại bỏ chất ô nhiễm này ra khỏi nước thải. Nhiều phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm đã được sử dụng để loại bỏ hợp chất màu hữu cơ ra khỏi nước thải như phương pháp keo tụ tạo bông, lọc màng, hay ozon hóa. Tuy nhiên, các phương pháp này có những hạn chế về mặt kinh tế do chi phí xử lý, lắp đặt và vận hành cao, và tạo ra các sản phẩm phụ sau quá trình xử lý có thể gây ô nhiễm môi trường (Liu et al., 2020). Gần đây, phương pháp hấp phụ được đánh giá là một trong những phương pháp xử lý thích hợp đối với nước thải chứa các hợp chất màu hữu cơ, nhờ vào tính ứng dụng thực tế, chi phí thấp, dễ vận hành và ít tạo ra sản phẩm phụ cần xử lý (Vidovix et al., 2021).

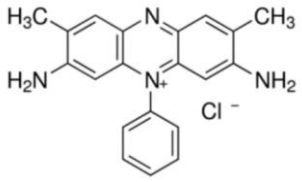
Trên thực tế, các quy trình hấp phụ sử dụng biochar (còn gọi là than sinh học) làm chất hấp phụ các hợp chất màu hữu cơ trong nước thải đã thu hút được nhiều sự chú ý. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tìm ra chất hấp phụ chi phí thấp, ứng dụng để loại bỏ các hợp chất thuốc nhuộm khác nhau từ nước thải, như biochar làm từ bã mía, vỏ lạc, lõi ngô, xơ dừa, vỏ trấu (Maurya & Mittal, 2013). Biochar là sản phẩm rắn của quá trình nhiệt phân sinh khối và có khả năng hấp phụ hiệu quả các chất ô nhiễm, do có diện tích bề mặt cao và sự hiện diện của một số nhóm chức trên bề mặt, có thể tạo phức với nhiều loại thuốc nhuộm (Nartey & Zhao, 2014). Tuy nhiên, rất khó để tách biochar dạng bột ra khỏi dung dịch nước sau khi xử lý để tái sử dụng, do đó đòi hỏi các quá trình lọc, ly tâm để phân tách (Phuong & Loc, 2022). Để khắc phục nhược điểm này, gần đây có nhiều nghiên cứu trong việc đưa các hạt có tính sắt từ lên bề mặt biochar nhằm tạo ra một loại vật liệu hấp phụ tổng hợp là Fe_3O_4-biochar (còn gọi là biochar từ tính) để tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng sau quá trình hấp phụ. Fe_3O_4-biochar sau quá trình hấp phụ được thu gom lại bằng cách sử dụng nam châm, sau đó có thể được tái hấp phụ và đem đi xử lý như một chất thải nguy hại. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hạt từ tính như Fe_3O_4 được kết dính tương đối với các chất hấp phụ thông qua đồng kết tủa, thủy phân hoặc nhiệt phân (Reguyal & Sarmah, 2018). Một số nghiên cứu về Fe_3O_4-biochar từ bã mía đã được thực hiện để hấp phụ chất ô nhiễm trong dung dịch. Dung lượng hấp phụ tối đa thuốc nhuộm Congo đỏ (Congo red) từ dung dịch nước bởi Fe_3O_4-biochar bã mía đã được tìm thấy là 74,07 mg/g (Dharmendra et al., 2022). Khi biến tính Fe_3O_4-biochar bã mía bằng Lantan, thì dung lượng hấp phụ tối đa cho tetracycline đạt được đến 122,5 mg/g (Chen et al., 2019). Ngoài ra, Fe_3O_4-biochar từ bã mía có thể loại bỏ các ion kim loại ra khỏi nước với hiệu suất loại bỏ Fe và Zn tương ứng là 90 và 96% (Abd Almawgood et al., 2021).

Tuy nhiên, hiệu quả của Fe_3O_4-biochar bã mía để loại bỏ Safranin O khỏi môi trường nước bị ô nhiễm vẫn chưa được nghiên cứu. Vì vậy, trong nghiên cứu này, Fe_3O_4-biochar từ bã mía được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, sau đó được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ SO trong dung dịch, dưới ảnh hưởng của các yếu tố như pH dung dịch, khối lượng vật liệu hấp phụ, thời gian hấp phụ và nồng độ SO ban đầu.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Các hóa chất gồm Safranin O, iron (II) chloride tetrahydrate ($FeCl_2.4H_2O$), hydrochloric acid (HCl), natri hydroxide (NaOH), natri chloride (NaCl) được sản xuất tại Trung Quốc và iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) được cung cấp bởi Merck KgaA - Đức. Dung dịch chuẩn SO 1000 mg/L được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,2 g SO vào bình định mức 200 mL, tráng nước cất tới vạch, sau đó sử dụng máy khuấy từ để làm tan hoàn toàn lượng SO. Cấu trúc hóa học của SO được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của SO

2.2. Điều chế biochar và tổng hợp Fe_3O_4-biochar

Điều chế biochar từ bã mía: Bã mía sau khi thu về được rửa sạch bằng nước máy và nước cất nhiều lần để loại bỏ bụi bẩn và tạp chất, phơi khô dưới ánh sáng mặt trời đến khi độ ẩm còn lại khoảng 17%. Bã mía sau khi phơi khô được cắt ngắn, nghiền thành bột, tiếp đến ép bột bã mía thành viên bằng chất kết dính tinh bột. Các viên sau đó được nhiệt phân trong lò nung (Model VMF 165, Yamada Denki, Adachi, Tokyo, Nhật Bản) ở nhiệt độ 500°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong 2 giờ trong môi trường khí trơ nitơ. Sau khi làm nguội ở nhiệt độ phòng, biochar

được nghiền nhỏ, sàng đến kích thước hạt yêu cầu (<0,075 mm), và rửa bằng dung dịch HCl 0,1M để làm sạch bề mặt vật liệu biochar. Sau rửa HCl, biochar tiếp tục được rửa lại với nước cất vài lần cho đến khi pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 6,0 đến 7,0. Sau đó, biochar được làm khô qua đêm ở 80°C và bảo quản trong chai thủy tinh đậy kín cho đến khi được đem đi tổng hợp để tạo thành Fe_3O_4-biochar.

Tổng hợp Fe_3O_4-biochar từ biochar: Fe_3O_4-biochar được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ cao. Trộn biochar với huyền phù của iron (II) chloride tetrahydrate ($FeCl_2.4H_2O$) và iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) khác nhau và khuấy trong điều kiện rất kiềm (pH ~10) để kết tủa $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$, theo quy trình được tóm tắt của Sun et al. (2015). Cụ thể, Fe_3O_4-biochar từ bã mía được tổng hợp trong nghiên cứu này là sử dụng iron (II) chloride tetrahydrate ($FeCl_2.4H_2O$) và iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) với tỷ lệ 3:1, điều chỉnh pH ~ 10 bằng dung dịch NaOH 5 mol/L (Sun et al. 2015). Fe_3O_4-biochar thu được bằng cách khuấy hỗn hợp này với biochar ở nhiệt độ 80°C trên máy khuấy từ trong 1 giờ, khuấy với tốc độ 250 vòng/phút. Hỗn hợp sau đó được tách bằng cách ly tâm ở 3.000 vòng/phút trong 10 phút và kết tủa được sấy khô ở 60°C đến khối lượng không đổi. Chất rắn sau đó được thu thập và xác định là Fe_3O_4-biochar.

2.3. Xác định pH tại điểm không điện tích (pH_{pzc})

Giá trị pH tại điểm điện tích bằng không (pH_{pzc}) của vật liệu hấp phụ được xác định bằng phương pháp của Phuong and Loc (2022). Chuẩn bị dung dịch NaCl 0,1M, sau đó điều chỉnh giá trị pH ban đầu (pH_i) của NaCl 0,1M từ pH 2 đến 11 bằng cách cho thêm vào dung dịch NaOH 1M hoặc HCl 1M. Cân 0,5g vật liệu cho vào ống ly tâm 50 mL, cho thêm vào 50 mL dung dịch NaCl 0,1M sau khi đã điều chỉnh từ pH 2 đến 11. Chuyển các ống ly tâm vào máy lắc và lắc trong 24 giờ với tốc độ 120 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng máy lọc Whatman No.6 và đo pH sau cùng (pH_f). Sự khác biệt giữa pH ban đầu (pH_i) và pH sau cùng (pH_f) là ΔpH (ΔpH = pH_f – pH_i). Sau đó, ΔpH được vẽ với pH_i, và điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và pH_i là pH_{pzc} của vật liệu.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Khả năng hấp phụ của Fe_3O_4-biochar đối với SO trong dung dịch đã được đánh giá trong các thí nghiệm hấp phụ theo lô. Tất cả các phép thử hấp phụ được tiến hành ba lần và lấy kết quả trung bình. Trong một thí nghiệm điển hình, một lượng cố định chất hấp phụ và 50 mL dung dịch SO được thêm vào ống ly tâm. Các bình được khuấy trong máy lắc ở tốc độ 60 vòng/phút ở điều kiện phòng (25 ± 2°C) trong thời gian cố định, sau đó được lọc bằng giấy lọc Whatman No. 6. Sau lọc, SO còn lại trong dung dịch được phân tích bằng máy đo quang phổ (Shimazdu UV-1900, Japan) ở bước sóng hấp thụ cực đại 530 nm.

Để xác định các điều kiện thí nghiệm thích hợp, các thí nghiệm đã được thực hiện với sự thay đổi của pH dung dịch (2 đến 10), khối lượng vật liệu hấp phụ Fe_3O_4-biochar sử dụng trong 50 mL dung dịch SO (0,2; 0,5; 1; 2; 3; 5 g), nồng độ SO ban đầu (10 đến 200 mg/L) và thời gian tiếp xúc (1 đến 720 phút).

Hiệu suất hấp phụ (H, %) được xác định theo phương trình sau:

$$H\ (\%) = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0}$$

Trong đó:

C_0: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ban đầu (mg/L);

C_e: Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch cân bằng (mg/L).

2.5. Phân tích mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freudlich

Phân tích mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được nghiên cứu bằng cách thức thay đổi nồng độ ban đầu của SO từ 10 đến 200 mg/L. Đường đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn dưới dạng phương trình phi tuyến tính:

$$q_e\ (mg/g) = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Trong đó:

q_e: Lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

C_e: Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/L);

q_{max}: Lượng chất bị hấp phụ cực đại (mg/g);

C_0: Nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (mg/L);

k_L: Hằng số năng lượng hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (L/mg).

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich được thể hiện bằng phương trình sau:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Trong đó:

q_e: Lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e: Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/L);

k_F: Hằng số đẳng nhiệt Freundlich ((mg/g)(mg/L)^n;

n: Hằng số đẳng nhiệt Freundlich có quan hệ đến cường độ hấp phụ.

2.6. Xử lý số liệu

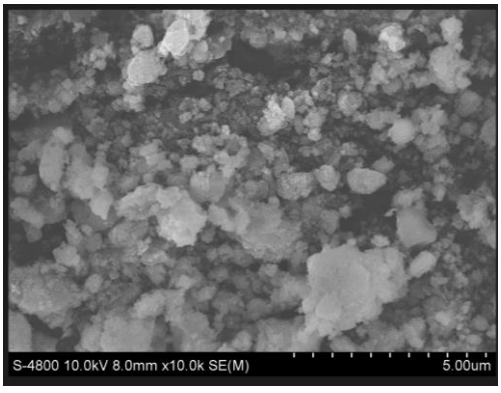
Phần mềm SPSS được sử dụng để phân tích phương sai ANOVA, kiểm định Duncan để so sánh các giá trị trung bình ở độ tin cậy 95% giữa các nghiệm thức. Số liệu được kiểm tra phân phối chuẩn và đồng nhất phương sai trước khi phân tích ANOVA.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc bề mặt vật liệu

Ảnh SEM

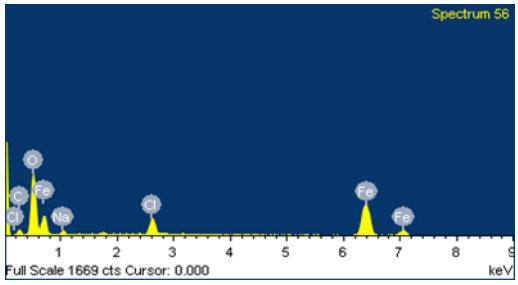
Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-4800, Nhật Bản) được sử dụng để quan sát hình thái đặc trưng của bề mặt vật liệu Fe_3O_4-biochar từ bã mía, kết hợp với máy quang phổ tia X phân tán năng lượng EDX (Hitachi, Nhật Bản) để phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu Fe_3O_4-biochar. Kết quả chụp ảnh SEM bề mặt của vật liệu Fe_3O_4-biochar cho thấy sự xuất hiện nhiều tập hạt nano trên bề mặt, các hạt vật liệu có hình dạng không đều và sắp xếp một cách ngẫu nhiên, vô định hình (Hình 1).



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu Fe_3O_4-biochar

Kết quả EDX

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cho thấy Fe_3O_4-biochar từ bã mía chứa chủ yếu ba nguyên tố C, O và Fe trong hỗn hợp oxit sắt (Hình 2).



Hình 2. Phổ EDX của vật liệu Fe_3O_4-biochar

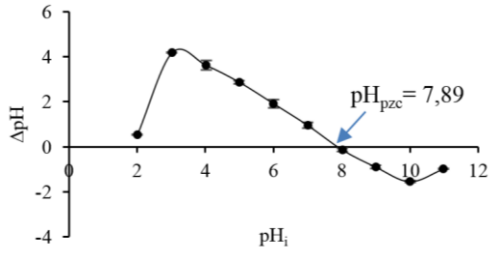
Cụ thể, vật liệu Fe_3O_4-biochar có tỷ lệ phần trăm khối lượng Fe, O và C, lần lượt là 52,9; 31,2 và 8% (Bảng 1). Ngoài ba nguyên tố trên, phổ EDX cũng có sự xuất hiện của hai nguyên tố Na và Cl, lần lượt chiếm tỷ lệ khối lượng là 2,3 và 5,7%. Sự xuất hiện của nguyên tố Na trên phổ EDX của Fe_3O_4-biochar bã mía vì cơ bản là hầu hết nguyên liệu mía đều giàu Na tự nhiên (Ameram et al., 2019). Nguyên tố Cl xuất hiện có thể là do 2 nguyên nhân *(i)* dung dịch HCl được sử dụng trong quá trình làm sạch bề mặt vật liệu biochar ban đầu; và *(ii)* hỗn hợp $FeCl_3.6H_2O$ và $FeCl_2.4H_2O$ được sử dụng trong quá trình tổng hợp Fe_3O_4-biochar.

Bảng 1. Kết quả phân tích phần trăm nguyên tố trong vật liệu Fe_3O_4-biochar tính theo EDX

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tố
C	8,01	17,46
O	31,19	51,00
Na	2,29	2,61
Cl	5,66	4,18
Fe	52,84	24,75
Tổng cộng	100	100

3.2. pHpzc tại điểm không điện tích

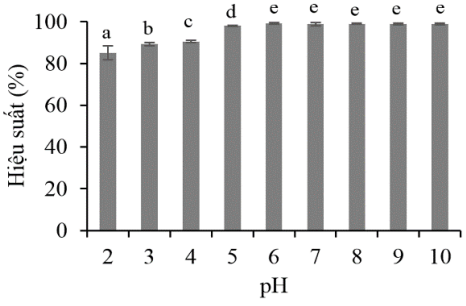
Điểm không điện tích (pH_{pzc}) của vật liệu hấp phụ được xác định nhằm phục vụ cho việc giải thích ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý SO. Theo Chintala et al. (2013), khi pH của dung dịch thấp hơn pH_{pzc} của vật liệu hấp phụ, bề mặt vật liệu sẽ tích điện tích dương do hấp phụ ion H^+, quá trình hấp phụ diễn ra theo cơ chế trao đổi ion sẽ chiếm ưu thế. Trong trường hợp này vật liệu sẽ hấp phụ tốt các ion âm như Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} và PO_4^{3-}. Ngược lại, khi pH của dung dịch cao hơn pH_{pzc} của vật liệu, bề mặt vật liệu sẽ tích điện tích âm do giải hấp phụ ion H^+ và vật liệu sẽ hấp phụ tốt các ion dương như Na^+, K^+, Ca^{2+} và NH_4^+. Trong nghiên cứu này, pH_{pzc} của Fe_3O_4-biochar được xác định là 7,89 (Hình 3).



Hình 3. pHpzc của Fe_3O_4-biochar từ bã mía

3.3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ SO

pH dung dịch là yếu tố quan trọng trong quá trình hấp phụ vì pH ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của chất hấp phụ và mức độ ion hóa của chất bị hấp phụ (SO) (Crini et al., 2007). Hình 4 cho thấy hiệu suất xử lý thuốc nhuộm SO tăng khi tăng pH từ 2 đến 7 và đạt giá trị cực đại ở pH=6 (hiệu suất đạt 99,02%). Trong điều kiện trung tính - kiềm, mức độ phân ly của –OH tăng khi pH tăng, làm tăng số lượng các nhóm chức điện tích âm (OH^-) trên bề mặt vật liệu Fe_3O_4–biochar. Vì vậy, lực hút tĩnh điện giữa SO^+ và OH^- tăng lên.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ SO

(Điều kiện thí nghiệm: C_0 = 50 mg/L, m = 3 g, t = 120 phút, T = 25±2°C).

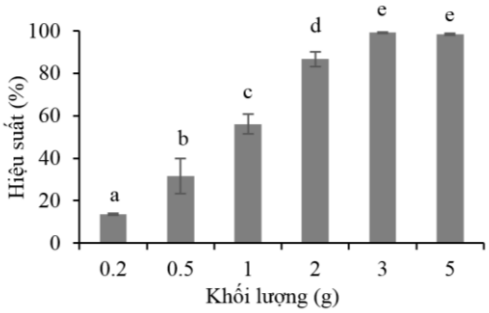
Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trên các cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức α=5%.

Điều này cũng có thể được giải thích dựa trên giá trị pH tại điểm không điện tích (pH_{pzc}). Giá trị pH_{pzc} của Fe_3O_4-biochar được tìm thấy trong thực nghiệm là 7,89. Trên lý thuyết, trong điều kiện pH > pH_{pzc}, bề mặt của chất hấp phụ tích nhiều điện tích âm hơn, do đó thúc đẩy cho sự kết hợp giữa chất hấp phụ với các thuốc nhuộm cation. Ngược lại, khi pH < pH_{pzc}, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương hơn, do đó làm giảm sự kết hợp giữa chất hấp phụ với các thuốc nhuộm cation (Phuong & Loc, 2022).

Tuy nhiên, kết quả phân tích thống kê cho thấy các nghiệm thức từ pH=6 khác biệt không có ý nghĩa (α < 0,05) đối với các giá trị pH lớn hơn; nhưng khác biệt có ý nghĩa đối với các giá trị pH nhỏ hơn. Do đó pH=6 được chọn là pH thích hợp để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến khả năng hấp phụ SO

Bên cạnh điều kiện pH, khối lượng vật liệu hấp phụ cũng là một trong những yếu tố quyết định đến hiệu quả hấp phụ. Hình 5 cho thấy hiệu suất hấp phụ SO của Fe_3O_4-biochar bã mía tăng từ 13,61 lên 98,41 % khi tăng khối lượng Fe_3O_4-biochar từ 0,2 đến 5 g. Từ đó, hiệu suất hấp phụ SO tỉ lệ thuận với khối lượng Fe_3O_4-biochar, có nghĩa là tăng khối lượng Fe_3O_4-biochar sẽ làm tăng hiệu suất hấp phụ các ion màu SO. Các xu hướng này cũng đã được tìm thấy trong nghiên cứu của Porkodi and Vasanth (2007). Điều này xảy ra do khi tăng khối lượng Fe_3O_4-biochar, thì diện tích bề mặt chất hấp phụ tăng và cung cấp nhiều vị trí liên kết hơn, do đó, hiệu suất hấp phụ SO trong dung dịch tăng mạnh. Tuy nhiên, khi tăng khối lượng vật liệu vượt quá ngưỡng cân bằng, nhiều vị trí hấp phụ không được sử dụng hết, nên lượng SO bị hấp phụ trên một diện tích bề chất hấp phụ giảm dần (Gomez et al., 2007). Từ đó, có thể kết luận rằng tăng khối lượng chất hấp phụ làm tăng tỷ lệ loại bỏ thuốc nhuộm Safranin O, nghiên cứu tương tự được tìm thấy từ báo cáo của Reguyal et al. (2018). Trong nghiên cứu này, khối lượng 3 g Fe_3O_4-biochar được chọn để thực hiện quá trình hấp phụ SO cho các thí nghiệm sau.



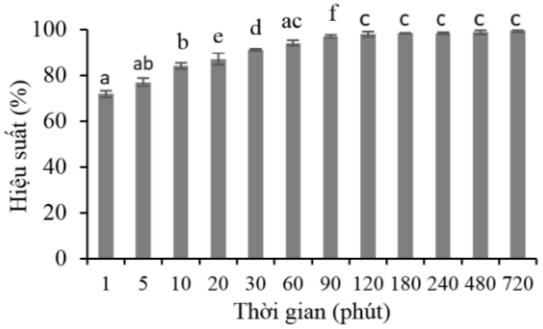
Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng Fe_3O_4-biochar đến khả năng hấp phụ SO

(Điều kiện thí nghiệm: C_0 = 50 mg/L, t = 120 phút, pH ~ 6, T = 25±2°C).

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trên các cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức α=5%.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ SO

Việc xác định thời gian phù hợp cho quá trình hấp phụ nhằm giúp nâng cao tính thực tiễn và có thể rút ngắn thời gian tiến hành thí nghiệm. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ SO được trình bày ở Hình 6. Ở giai đoạn đầu (từ 1 đến 120 phút), quá trình hấp phụ diễn ra rất nhanh với hiệu suất hấp phụ tăng từ 73,82 đến 97,63%. Tuy nhiên, quá trình hấp phụ diễn ra chậm lại và đạt cân bằng khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ từ 120 đến 720 phút. Điều này xảy ra là do ở giai đoạn 120 phút đầu, có nhiều vị trống trên bề mặt Fe_3O_4-biochar để có thể liên kết với các phân tử SO nên hiệu suất hấp phụ tăng nhanh. Tuy nhiên, từ sau 120 phút tiếp xúc trở đi, các vị trí liên kết có thể đã bị bão hoà, các phân tử SO đã lấp đầy các vị trí liên kết trên bề mặt Fe_3O_4-biochar, hiệu suất hấp phụ chậm lại và đạt cân bằng (Phuong & Loc, 2022), do đó 120 phút được chọn là thời gian hấp phụ cho thí nghiệm tiếp theo. Kết quả này phù hợp với báo cáo trong nghiên cứu của Guptar et al. (2013).



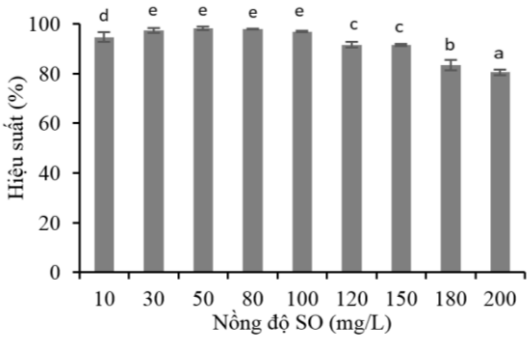
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ SO của Fe_3O_4-biochar từ bã mía

(Điều kiện thí nghiệm: C_0 = 50 mg/L, m = 3 g, pH ~ 6, T = 25±2°C).

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trên các cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức α=5%.

3.6. Ảnh hưởng của nồng độ SO ban đầu đến khả năng hấp phụ của Fe_3O_4-biochar

Nồng độ đầu vào của chất ô nhiễm có ảnh hưởng mạnh lên khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ. Hình 7 cho thấy hiệu suất hấp phụ có xu hướng ngược lại với sự tăng của nồng độ SO ban đầu. Nói cách khác, hiệu suất hấp phụ SO của Fe_3O_4-biochar có xu hướng giảm dần khi tăng nồng độ SO ban đầu từ 10 mg/L lên đến 200 mg/L; cụ thể, hiệu suất hấp phụ giảm từ 94,62% xuống còn 80,50%. Đặc biệt ở nghiệm thức 50 mg/L, hiệu suất hấp phụ đạt 98,22%. Điều này được cho là do khi ở nồng độ thấp (từ 10 đến 30 mg/L) sẽ không có đủ số lượng phân tử SO để có thể lấp đầy lượng lớn các vị trí liên kết có sẵn trên bề mặt vật liệu, do đó hiệu suất hấp phụ đạt gần như tương đối 100%. Nhưng khi ở nồng độ cao hơn (từ 50 đến 200 mg/L), lúc này số lượng phân tử SO đã tăng, khi đó các vị trí liên kết trên bề mặt vật liệu đã bão hòa, làm giảm hiệu suất hấp phụ. Kết quả tương tự báo cáo trong nghiên cứu của Kannan and Sundaram (2001). Do đó, nồng độ SO 50 mg/L được chọn làm nồng độ thích hợp nhất cho thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ SO của Fe_3O_4-biochar.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ SO ban đầu đến khả năng hấp phụ SO của Fe_3O_4-biochar

(Điều kiện thí nghiệm: pH ~ 6, m = 3 g, t = 120 phút, T = 25±2°C).

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình ± sai số chuẩn, n=3. Những giá trị trên các cột có kí tự (a, b) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức α=5%.

3.7. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Đường đẳng nhiệt hấp phụ có lợi ích cho việc nghiên cứu lực tương tác giữa chất hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ (Yaoji et al., 2018). Cân bằng hấp phụ của SO trên Fe3O4-biochar được phân tích trên hai theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được trình bày trong Bảng 2.

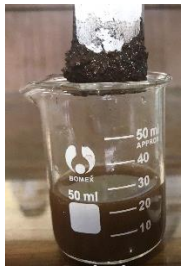
Bảng 2. Các thông số hấp phụ đẳng nhiệt SO theo mô hình Langmuir và Freundlich

Các thông số	Langmuir	Freundlich
R^2	0,94	0,88
q_{max} (mg/g)	12,18	-
k_L (L/mg)	0,49	-
k_F (mg/g) $(mg/L)^n$	-	0,76
1/n	-	3,13

Kết quả phân tích mô hình Langmuir và Freundlich cho thấy hệ số tương quan của mô hình đẳng nhiệt Langmuir (R^2=0,94) lớn hơn so với mô hình Freundlich (R^2=0,88), chứng minh rằng mô hình Langmuir đã mô tả một cách thích hợp quá trình hấp phụ thuốc nhuộm SO của Fe_3O_4-biochar từ bã mía với lượng hấp phụ cực đại đại q_{max}=12,18 mg/g. Điều này có nghĩa là bề mặt của Fe_3O_4-biochar có các vị trí lỗ rỗng hữu hạn giống nhau với năng lượng hấp phụ thuốc nhuộm đồng nhất, sự hấp phụ diễn ra tại các vị trí đồng nhất cụ thể bên trong chất hấp phụ. Ở mỗi một vị trí hấp phụ trên bề mặt chỉ chứa một phân tử thuốc nhuộm tại vị trí đó (Mohammed et al., 2014). Kết quả của nghiên cứu phù hợp với các thí nghiệm của tác giả Farahani et al. (2015) khi sử dụng vật liệu bã mía thô (q_{max}=1,80 mg/g), H_2SO_4-bã mía (q_{max}=1,39 mg/g) và NaOH-bã mía (q_{max}=2,64 mg/g) hấp phụ SO.

3.8. Khả năng thu hồi vật liệu Fe_3O_4-biochar sau quá trình xử lý

Khả năng thu hồi và tách vật liệu Fe_3O_4-biochar từ bã mía sau khi được sử dụng để hấp phụ SO được thể hiện trên Hình 9. Một nam châm bên ngoài nhanh chóng thu được phần lớn Fe_3O_4-biochar ra khỏi hỗn hợp huyền phù của Fe_3O_4-biochar và nước nhiễm hợp chất mà Safranin O. Do đó, chất hấp phụ Fe_3O_4-biochar có thể tách ra khỏi dung dịch một cách dễ dàng sau quá trình hấp phụ bằng cách sử dụng một nam châm ngoài với tính hiệu suất thu hồi đạt được khoảng 60 - 70%.



Hình 9. Thu hồi vật liệu Fe_3O_4-biochar bằng nam châm

4. KẾT LUẬN

Fe_3O_4-biochar từ bã mía được sử dụng để hấp phụ SO trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất loại bỏ SO đạt đến gần 100% trong điều kiện pH trung tính (pH=6), khối lượng Fe_3O_4-biochar là 3 g và nồng độ SO ban đầu là 50 mg/L. Hiệu quả khử màu SO tăng tương ứng với thời gian hấp phụ, và đạt cân bằng trong 120 phút. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tốt quá trình hấp phụ Safranin O bởi Fe_3O_4-biochar ($R^2 \approx$ 0,94). Việc thu hồi, tách vật liệu Fe_3O_4-biochar sau khi hấp phụ SO đều có thể được thực hiện một cách dễ dàng bằng cách sử dụng nam châm ngoài, do đó tăng tính ứng dụng thực tế của vật liệu trên quy mô lớn trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

LỜI CẢM TẠ

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Trần Khánh Đức, Nguyễn Minh Đăng và Bùi Thị Tú Quỳnh đã hỗ trợ thực hiện tạo vật liệu thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Abd Almawgood, O. M., El Tohamy, S. A., Ismail, E. H., & Samhan, F. A. (2021). Sugarcane Bagasse Biochar with Nanomagnetite: A novel Composite Heavy Metals Pollutants Removal. *Egyptian Journal of Chemistry*, *64*(3), 1293-1313. doi: 10.21608/ejchem.2020.43158.2870

Ameram, N., Muhammad, S., Yusof, N. A. A. N., Ishak, S., Ali, A., Shoparwe, N. F., & Ter, T. P. (2019). Chemical composition in sugarcane bagasse: Delignification with sodium hydroxide. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, *15*(2), 232-236. doi: 10.11113/mjfas.v15n2.1118

Chen, W., Shen, M., & Li, G. (2019). Highly-Efficient Adsorptive Removal of Tetracycline Using Magnetic Sugarcane Bagasse Biochar Modified by Lanthanum. *Nature Environment and Pollution Technology*, *18*(2), 639-643.

Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Malo, D. D. & Julson, J. L. (2013). Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60, 93-404. doi: 10.1080/03650340.2013.789870

Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F. & Robert, C. (2007). Removal of C. I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 97–110. doi: 10.1016/j.seppur.2006.06.018

Dharmendra, G., Sahoo, J. K., Hota, A., & Sahoo, S. K. (2022). Adsorptive Sequestration of Toxic Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Fe_3O_4/Sugarcane Bagasse Biochar Nanocomposite. *ECS Transactions*, *107*(1), 5127.

Gomez, V., Larrechi, M. S. & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, *69*(7): 1151–1158. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.076

Kannan, N. & Sundaram, M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - comparative study. *Dyes and Pigments*, *51*(1):25-40. doi: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0

Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A. & Barakat, M.A. (2013). Adsorptive Removal of Dyes from Aqueous Solution onto Carbon Nanotubes: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 193–194, 24-34. doi: 10.1016/j.cis.2013.03.003

Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A. & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation, 3*(2), 275-290. doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001

Maurya, N. S., & Mittal, A. K. (2013). Removal mechanism of cationic dye (Safranin O) from the aqueous phase by dead macro fungus biosorbent. *Water Science & Technology*, *68*(5), 1048 – 1054. doi: 10.2166/wst.2013.339.

Mohammed, M. A., Ibrahim., A. & Shitu, A. (2014). Batch Removal of Hazardous Safranin-O in Wastewater Using Pineapple Peels as an Agricultural Waste Based Adsorbent. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 128-133. doi: 10.11648/j.ijema.20140203.11

Nartey, O. D., & Zhao, B. (2014). Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, *14*, 1-12. doi: 10.1155/2014/715398

Oladipo, M. A., Bello, I. A., Adeoye, D. O., Abdulsalam, K. A., & Giwa, A. A. (2013). Sorptive removal of dyes from aqueous solution: a review. *Advances in Environmental Biology*, *7*(11), 3311-3327.

Phuong, D. T. M., & Loc, N. X. (2022). Rice Straw Biochar and Magnetic Rice Straw Biochar for Safranin O Adsorption from Aqueous Solution. *Water*, *14*(2), 186. https://doi.org/10.3390/w14020186

Porkodi, K., & Kumar, K. V. (2007). Equilibrium, Kinetics and Mechanism Modeling and Simulation of Basic and Acid Dyes Sorption onto Jute Fiber Carbon: Eosin Yellow, Malachite Green and Crystal Violet Single Component Systems. *Journal of Hazardous Materials*, *143*(1-2): 311-327. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.029

Reguyal, F., & Sarmah, A. K. (2018). Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17α-ethinylestradiol. *Science of the total environment*, 628-629:722-730. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.323

Sun, P., Hui, C., Khan, R. A., Du, J., Zhang, Q., & Zhao, Y-H. (2015). Effcient removal of crystal violet using Fe_3O_4–coated biochar: the role of the Fe_3O_4 nanoparticles and modeling study their adsorption behavior. *Scientific Reports*, 5, 12638. doi: 10.1038/srep12638.

Vidovix, T. B., Quesada, H. B., Bergamasco, R., Vieira, M. F., & Vieira, A. M. S. (2021). Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract. *Environmental Technology*, 1–17. doi: 10.1080/09593330.2021.1914180

Farahani, M., Kashisaz M., & Abdullah S. R. S. (2015). Adsorption of Safranin O from Aqueous Phase Using Sugarcane Bagasse. *International Journal of Ecological Science and Environmental Engineering*, *2*(3), 17-29.

Yaoji, T., Rui, Y., Dong, M., Bin, Z., Linhui, Z., & Jing, Y. (2018). Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Adsorption onto a Hydrogel Composite. *Polymers and Polymer Composites*, *26*(2), 161-168. doi: 10.1177/096739111802600204