



Original Article

Study on Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Biochar Derived from *Mimosa Pigra* Plant

Nguyen Xuan Cuong*

Duy Tan University, 120 Hoang Minh Thao, Da Nang 550000, Vietnam

Received 02 March 2020

Revised 14 September 2020; Accepted 25 September 2020

Abstract: Biochar from *mimosa pigra* was studied to remove methylene blue (MB) from aqueous solution. The properties of biochars were determined using Fourier Transform Infrared, scanning electron microscope, and Brunauer–Emmett–Teller. The biochar achieved the yield of 24.62 % at 500 °C pyrolysis. The specific surface area of the biochar is 285.53 m²/g, the total pore size is 0.153 cm³/g and the ash content is 2.79%. The optimal dose of removing MB of the biochar is 5 g/L and the optimal pH is 2 - 10. MB removal reached over 80% in the first 30 min, followed by a stable period of 120 to 360 min reaching over 90% of removal. Maximum adsorption capacity reached 20.18 mg/g at 25 °C. MB adsorption data is suitable for kinetic models in order: Avrami > Elovich > PSO > PFO. The adsorption process may comprise physical and chemical adsorption and multiple stages.

Keywords: Biochar, methylene blue, dye, mimosa pigra, adsorption.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenxuancuong4@duytan.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4582>

Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm methylene blue trong môi trường nước bằng than sinh học từ sinh khối cây mai dương

Nguyễn Xuân Cường*

Trường Đại học Duy Tân, 120 Hoàng Minh Thảo, Đà Nẵng 550000, Việt Nam

Nhận ngày 02 tháng 3 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 14 tháng 9 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 25 tháng 9 năm 2020

Tóm tắt: Thuốc nhuộm methylene blue (MB) là tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước, trong khi đó cây mai dương là loài thực vật xâm hại - ảnh hưởng đến môi trường tự nhiên. Việc sử dụng cây mai dương chế tạo than sinh học (TSH) là vừa tạo ra vật liệu mới để xử lý thuốc nhuộm MB và vừa góp phần bảo tồn môi trường và thiên nhiên. Đặc trưng của TSH được xác định gồm có: quang phổ hồng ngoại, kính hiển vi điện tử quét và diện tích bề mặt riêng. TSH được chế tạo ở nhiệt độ 500 °C và thu được 24,62% sản lượng. Diện tích bề mặt riêng của TSH là 285,53 m²/g và tổng lỗ rỗng đạt 0,153 cm³/g. Liều lượng TSH tối ưu loại bỏ MB là 5 g/L và pH tối ưu là 2 - 10. Hiệu quả hấp phụ MB đạt trên 80% trong 30 phút đầu tiên, tiếp theo là giai đoạn ổn định từ 120 đến 360 phút. Giá trị hấp phụ MB cực đại theo mô hình Langmuir đạt 20,18 mg/g tại 25 °C. Dữ liệu thí nghiệm phù hợp với các mô hình động học theo thứ tự: Avrami > Elovich > động học bậc 2 > động học bậc 1. Cơ chế loại bỏ MB có thể bao gồm hấp phụ hóa-lý và đa giai đoạn.

Từ khóa: Than sinh học, thuốc nhuộm, hấp phụ, cây mai dương, methylene blue.

1. Mở đầu

Ngành dệt nhuộm sử dụng rất nhiều nhóm thuốc nhuộm nhân tạo gốc Azo như methylene blue (MB) [1, 2]. Thuốc nhuộm nói chung không chỉ gây màu cho nước thải, mà còn là tác nhân ô nhiễm cho con người và môi trường [1, 3]. Trong đó, MB là một hợp chất dị vòng tạo màu xanh lam trong nước và thường được sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm và trong lĩnh vực dược phẩm. Theo thống kê, với 10 - 15% thuốc nhuộm thải bỏ - chiếm từ 15 đến 20% tổng lượng nước thải, ngành công nghiệp dệt nhuộm được xem như là một trong những ngành ô nhiễm nhất thế giới hiện nay [4].

Để xử lý thuốc nhuộm, có nhiều phương pháp như keo tụ, oxy hóa nâng cao, công nghệ màng, và hấp phụ. Tuy nhiên, các phương

pháp này thường có chi phí lớn và có thể gây ô nhiễm thứ cấp [5]. Trong đó, phương pháp hấp phụ có ưu điểm là rẻ tiền, hiệu quả cao và dễ vận hành [6, 7], đang được mở rộng nghiên cứu và ứng dụng cho khử màu nước thải. TSH là vật liệu cacbon chi phí thấp, có tiềm năng lớn trong hấp phụ thuốc nhuộm từ môi trường nước. Một số nghiên cứu trước đây đã sử dụng TSH cho loại bỏ MB trong môi trường nước [8-11] và nhiều loại sinh khối được sử dụng để chế tạo TSH như gỗ sồi [3], bã mía [6], phân heo [11], phân gà [12], bùn thải [13], và cây thân cỏ [14]. Năng lực hấp phụ MB cực đại từ các nghiên cứu cho thấy có sự khác nhau lớn giữa các loại TSH, ví dụ: hấp phụ cực đại đạt 1,623 mg/g của TSH từ thực vật [8], 33 mg/g của TSH từ bùn thải [15], và 7,2 mg/g của TSH từ chất thải [16].

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyensexuancuong4@duytan.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4582>

Các nghiên cứu này chỉ ra rằng, kết quả và động học hấp phụ thuốc nhuộm bằng TSH phụ thuộc rất lớn vào nguyên liệu thô. Điều này cho thấy, việc nghiên cứu và thử nghiệm nhiều loại nguyên liệu mới để đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm, góp phần mở rộng ứng dụng của TSH là rất cần thiết. Nghiên cứu này tạo TSH từ thân cây mai dương - là một loại cây xâm hại, mọc nhiều ngoài môi trường tự nhiên và có hại cho môi trường, đồng thời là một nguyên liệu chưa được sử dụng để chế tạo TSH.

Mục tiêu nghiên cứu là nhằm đánh giá khả năng và động học hấp phụ MB bằng TSH từ cây mai dương. Các thí nghiệm trong nghiên cứu này được thực hiện theo dạng mẻ trong quy mô phòng thí nghiệm với các đặc trưng của TSH được xác định gồm: quang phổ hồng ngoại (FTIR), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và diện tích bề mặt riêng (BET). Có 2 nhóm mô hình động học hấp phụ gồm mô hình hấp phụ phản ứng (mô hình động học bậc 1 - PFO, mô hình động học bậc 2 - PSO, mô hình Elovich và mô hình Avrami) và mô hình hấp phụ phân tán (mô hình IDP và Bangham) được sử dụng để mô phỏng và hiểu bản chất quá trình hấp phụ MB bởi TSH.

2. Nguyên liệu và phương pháp

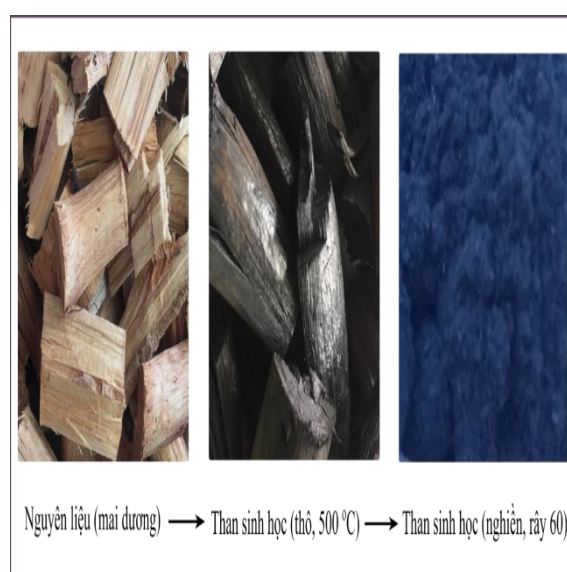
2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nguyên liệu thô trong nghiên cứu này là thân cây mai dương (*Mimosa pigra*). Hóa chất phân tích MB có công thức $C_{16}H_{18}ClN_3S$, trọng lượng phân tử 319,85 g/mol, thể tích 241,9 cm^3/mol , và có kích thước phân tử trung bình 0,8 nm [17], được mua từ công ty Xilong (Xilong Chemical Co. Ltd). MB được lựa chọn để thử nghiệm độ hấp phụ bởi vì nó là hóa chất được sử dụng phổ biến trong ngành dệt nhuộm, độc tính cao và có màu rất mạnh trong môi trường nước. Dung dịch MB có nồng độ 200 mg/L được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,2 g MB trong 1.000 mL nước cất 2 lần.

2.2. Chế tạo than sinh học

Nguyên liệu thô được băm nhỏ và phơi ngoài môi trường tự nhiên trong 3 ngày, sau đó được

rửa để loại bỏ tạp chất và sấy ở nhiệt độ 105 °C trong 24h. Tiếp theo, nguyên liệu được nung trong lò nung với mức gia nhiệt 10 °C/phút cho đến 500 °C và lưu trong lò nung 2h trước khi lấy ra. Nhiệt độ 500 °C được lựa chọn để 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 [18-20]. TSH được nghiền nhỏ và sàng bằng rây số 60 (kích thước lỗ 0,25 mm). Cuối cùng, TSH được rửa 2 lần và sấy khô trong tủ sấy 24 h ở 105 °C (Hình 1).



Hình 1. Nguyên liệu thô – cây mai dương và than sinh học.

2.3. Đặc trưng than sinh học

TSH được xác định pH, độ ẩm, thành phần bay hơi và độ tro. Độ ẩm, bay hơi và tro được xác định bằng quy chuẩn quốc tế ASTM D-1762-84. pH được đo bằng máy đo đa chỉ tiêu (HQ40d, Hach, USA) trong điều kiện: trộn TSH với nước cất theo tỉ lệ khối lượng 1: 20, khuấy từ 5 phút trước khi đo pH. pH đẳng điện được xác định bằng phương pháp dịch chuyển (drift method) (có bổ sung muối). Lấy 20 mL NaCl 0,1 M đặt vào 6 cốc riêng biệt và điều chỉnh pH 2, 4, 6, 8, 10 và 12 ($\pm 0,1$ pH) bằng HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Sau đó, cho 0,2 g TSH vào mỗi cốc và khuấy 150 rpm trong 24h ở nhiệt độ

phòng. Thể hiện giá trị ΔpH (pH còn lại – pH ban đầu) trên biểu đồ (trục tung) và pH ban đầu (trục hoành), điểm giao cắt chính là điểm đẳng điện (pH điện tích dung dịch có giá trị = 0).

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ/giải hấp ni-tơ (thiết bị ASAP 2020) và mô hình Brunauer–Emmett–Teller (BET). Nghiên cứu bề mặt của TSH được thực hiện bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM, SIGMA/Carl Zeiss). Ngoài ra, FTIR của TSH được xác định bằng thiết bị hồng ngoại biến đổi (NEXUS670 FTIR [21]).

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Thí nghiệm dạng mẻ được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố gồm: thời gian, liều lượng, nhiệt độ và pH . Các thí nghiệm dùng 50 mL dung dịch MB và sau khi thí nghiệm kết thúc, dung dịch được li tâm (để tách bỏ TSH) với tốc độ 4.000 rpm (Centrifuge 80-2, China) trong 10 phút. Với điều kiện tách TSH bằng ly tâm, dung dịch sau hấp phụ có thể vẫn còn hạt TSH kích thước rất nhỏ (như hạt micro), hạt TSH kỵ nước (nổi bề mặt) hoặc chất hữu cơ hòa tan. Do đó, mẫu trắng sẽ được sử dụng (nước cất + TSH như điều kiện thí nghiệm) để hạn chế nhiễu do phương pháp ly tâm. Dung dịch sau li tâm sẽ được đo bằng máy UV-vis (Carry 60-Agilent, USA) tại bước sóng 665 nm. Ngoại trừ thí nghiệm thời gian hấp phụ và đẳng nhiệt, các thí nghiệm kéo dài trong 60 phút ở điều kiện nhiệt độ phòng ($26 \pm 2^\circ C$, 1 atm).

Thí nghiệm liều lượng được thực hiện trong khoảng 1:10 g/L trong dung dịch MB 50 mg/L và khuấy 150 rpm. Trong thí nghiệm ảnh hưởng hấp phụ bởi pH , khoảng pH được chọn là từ 2 đến 12 với MB 50 mg/L và liều lượng 5 g/L. Điều kiện trong thí nghiệm thời gian: 5 g/L của TSH, nồng độ MB từ 10-60 mg/L và thời gian lấy mẫu theo thứ tự 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, và 480 phút. Thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt được thực hiện ở 25, 35, và 45 $^\circ C$.

Lượng MB hấp phụ tại thời điểm t (mg/g) được tính theo công thức (1) và (2) như sau:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_t} \quad (2)$$

Trong đó: C_0 và C_t là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm t . V là thể tích của MB (mL) và w (g) là khối lượng TSH. q_t (mg/g) là tổng lượng MB được hấp phụ tại thời điểm t và E (%) là hiệu quả hấp phụ.

2.5. Động học hấp phụ

Nghiên cứu này sử dụng các mô hình động học như sau (công thức 3 – 11):

- Mô hình động học bậc 1 (PFO) [22]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1} t \quad (3)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{p1} t}) \quad (4)$$

- Mô hình động học bậc 2 (PSO) [23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{p2} q_e^2} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{p2} t}{1 + q_e k_{p2} t} \quad (6)$$

Trong đó: q_t là lượng hấp phụ (mg/g) tại thời điểm t , q_e lượng hấp phụ bão hòa (mg/g), và k_{p1} là hằng số PFO và k_{p2} là hằng số PSO (1/phút).

- Mô hình Avrami [24, 25]:

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_A t)^n \quad (7)$$

$$\ln \left(\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = n \cdot \ln k_A + n \cdot \ln t \quad (8)$$

Trong đó: n là hằng số lũy thừa và k_A là hằng số động học.

- Mô hình Elovich (hấp phụ hóa học) [10]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (9)$$

Trong đó: α (mg/g.phút) là tỉ lệ nồng độ ban đầu và β là hằng số giải hấp phụ.

- Mô hình IDP:

$$q_t = k_W t^{1/2} + B \quad (10)$$

Trong đó, k_W là hằng số IDP (mg/g. phút^{1/2}) và B là hấp phụ ban đầu (mg/g).

- Mô hình Bangham [26]:

$$\text{Log log} \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t M} \right) = \text{Log} \left(\frac{k_B M}{2.303 V} \right) + \alpha \text{Log} t \quad (11)$$

Trong đó, α và k_B là hằng số, C_0 là nồng độ ban đầu (mg/L), V là thể tích của dung dịch (mL) và M là liều lượng hấp phụ (g/L).

2.6. Đẳng nhiệt hấp phụ

Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng bao gồm: Langmuir và Freundlich, có dạng phương trình như sau (12, 13):

- Mô hình Langmuir [27]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

Trong đó: q_e là hấp phụ bão hòa và q_m là hấp phụ tối đa (mg/g). K_L là hằng số Langmuir (L/mg) và C_e nồng độ bão hòa của MB (mg/L).

- Mô hình Freundlich [28]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

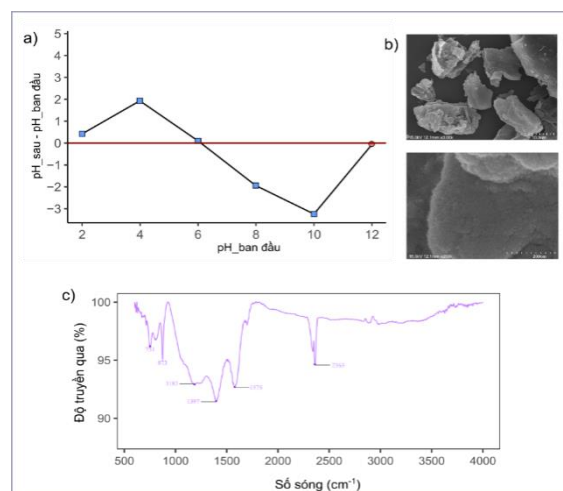
Trong đó: K_F là hằng số Freundlich mg/g (mg/L)⁻ⁿ, n là hệ số lũy thừa Freundlich

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm than sinh học

Đặc điểm TSH được thể hiện ở Bảng 1. TSH có độ ẩm khá cao, đạt 13,7% và độ tro là 2,79% [21]. Theo kết quả một số nghiên cứu trước đây, TSH có độ tro dao động 1,1% - 1,5% [29] và 2,72% [8]. pH đẳng điện của TSH là 6,02. Giá trị này có nghĩa rằng, tổng điện tích bề mặt sẽ mang

điện tích âm (-) nếu pH của dung dịch lớn hơn 6,02 và ngược lại. Giá trị pH đẳng điện (pzc) các nghiên cứu trước đây khá đa dạng như: pH = 10 [30] và pH = 5,8 [31].



Hình 2. Đặc điểm của than sinh học: pH đẳng điện (a), ảnh SEM (b) và phổ hồng ngoại FTIR (c) [21].

Bảng 1. Đặc trưng vật lý của than sinh học

Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Kích thước lỗ (nm)	Thể tích lỗ (cm ³ /g)	Độ ẩm (%)	Sản lượng (%)	Tro (%)	pH _{pzc}	pH
285,53	2,16	0,153	13,17	24,62	2,79	6,02	6,66

Giá trị BET và tổng thể tích lỗ hổng của TSH tương ứng 285,53 m²/g và 0,153 cm³/g. Kết quả này là khá cao so với một số nghiên cứu gần đây, chẳng hạn TSH từ phân cừu có BET là 160,53 m²/g, phân thỏ là 21,14 m²/g, phân heo là 13,36 m²/g [20] và lá cây (*Magnolia Grandiflora L.*) là 27,3 m²/g [18].

Với kích thước lỗ trung bình là 2,16 nm, TSH trong nghiên cứu này có tiềm năng cao trong hấp phụ thông qua cơ chế lỗ hổng (kích thước lỗ lớn hơn nhiều kích thước phân tử MB).

Nhóm chức năng ở Hình 2c cho thấy, đỉnh hấp phụ tại 1.575 cm⁻¹ tương ứng với các liên kết ba -C≡C- và -C≡N [32]. Dải hấp phụ từ 1.575 - 1.585 cm⁻¹ chứng tỏ tồn tại nhóm cacboxyl [33] và khoảng 400 - 1.500 cm⁻¹ tương ứng với nhóm chức thơm C=O và C=C trên bề mặt TSH [34].

3.2. Hiệu quả hấp phụ và yếu tố ảnh hưởng

3.2.1. Ảnh hưởng của liều lượng và pH

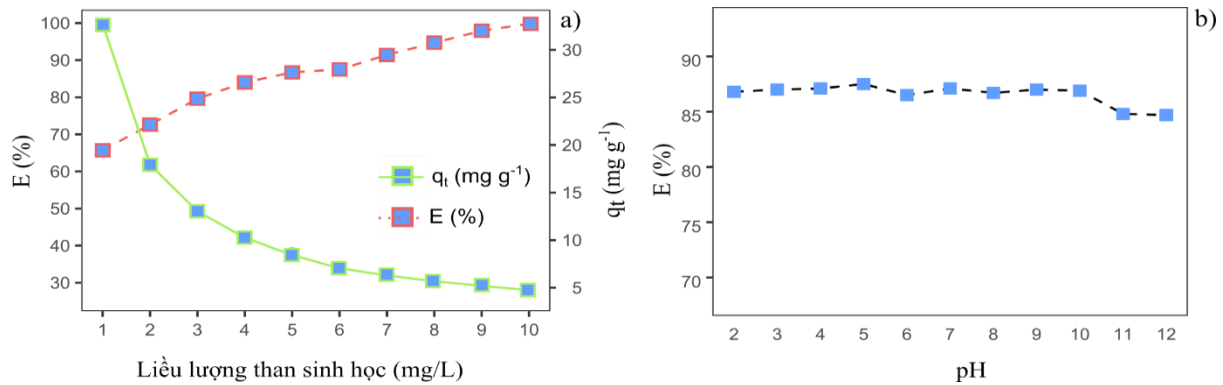
Ảnh hưởng của liều lượng và pH được thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy rằng, liều lượng TSH ảnh hưởng rất lớn và tỉ lệ thuận với hiệu quả hấp phụ MB (Hình 3a). Điều này được lý giải bởi cơ chế hấp phụ như sau: khi liều lượng gia tăng sẽ kéo theo sự gia tăng tổng bề mặt hấp phụ của TSH trong dung dịch, dẫn đến hiệu quả loại bỏ MB cũng tăng. Khi đạt đến trạng thái bão hòa, hiệu quả hấp phụ MB sẽ tăng chậm và đạt giá trị ổn định [20, 35]. Khi liều lượng TSH đạt đến 5 g/L thì hiệu quả xử lý MB tăng không đáng kể, đạt xấp xỉ 90%.

Hình 3-b thể hiện sự biến động hiệu quả hấp phụ MB bởi sự thay đổi pH. Khi pH tăng từ 2 - 12, hiệu quả hấp phụ MB thay đổi ít và q_t giao

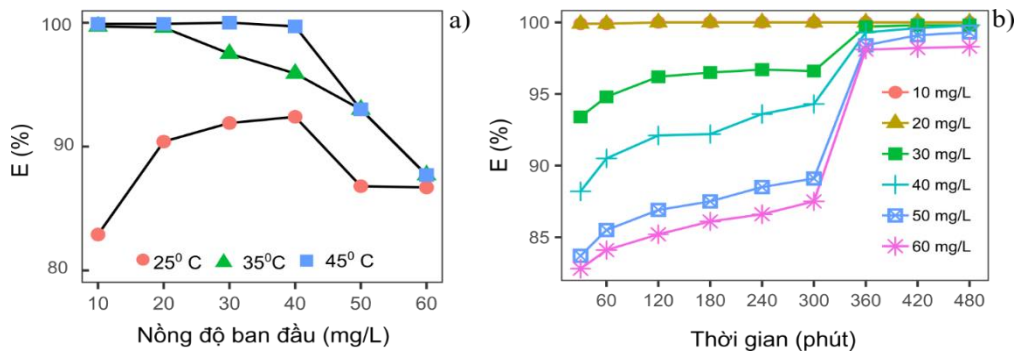
động 6,9 – 8,9 mg/g. Khi pH dung dịch lớn hơn 6, điện tích bề mặt của TSH mang điện tích âm, nếu quá trình hấp phụ điện tích chiếm ưu thế thì hiệu quả hấp phụ MB sẽ gia tăng. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ MB không chỉ phụ thuộc vào cơ chế hấp phụ điện tích bề mặt mà do các cơ chế khác chi phối nhiều, như bản chất của

TSH (như diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ rỗng, v.v.) [20, 36].

Như vậy, nhìn chung sự thay đổi pH ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu quả hấp phụ MB và khoảng pH tối ưu là từ 2 đến 10. Điều này cho thấy rằng, các thí nghiệm hấp phụ MB trong điều kiện thông thường không cần điều chỉnh môi trường pH của dung dịch.



Hình 3. Ảnh hưởng của liều lượng than sinh học (nồng độ methylene blue 50 mg/L) (a) và pH dung dịch (liều lượng than sinh học 5 g/L và nồng độ methylene 50 mg/L) (b) đến hiệu quả hấp phụ.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ methylene blue ban đầu (a) và thời gian phản ứng (b) đến hiệu quả hấp phụ methylene blue trong dung dịch. Liều lượng than sinh học 5 g/L.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ

Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ đến hấp phụ MB được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy, hiệu quả hấp phụ MB chịu ảnh hưởng rất lớn bởi nồng độ ban đầu và tốc độ hấp phụ nhanh ở khoảng 30 phút đầu tiên. Chẳng hạn, với nồng độ MB ban đầu 10 - 20 mg/L, hiệu quả hấp phụ đạt trạng thái bão hòa trong 30 phút. Điều này

được giải thích bởi hiệu ứng gradien nồng độ hòa tan lớn tại bề mặt hấp phụ [20] và nhiều điểm hấp phụ trên bề mặt TSH [37]. Khi tăng thời gian phản ứng, năng lực hấp phụ BM tăng chậm và tiến tới ổn định. Chẳng hạn, với nồng độ ban đầu của MB 50 mg/L, thời gian để phản ứng đạt trạng thái cân bằng là 360 phút với hiệu quả đạt 98,4% (Hình 3b).

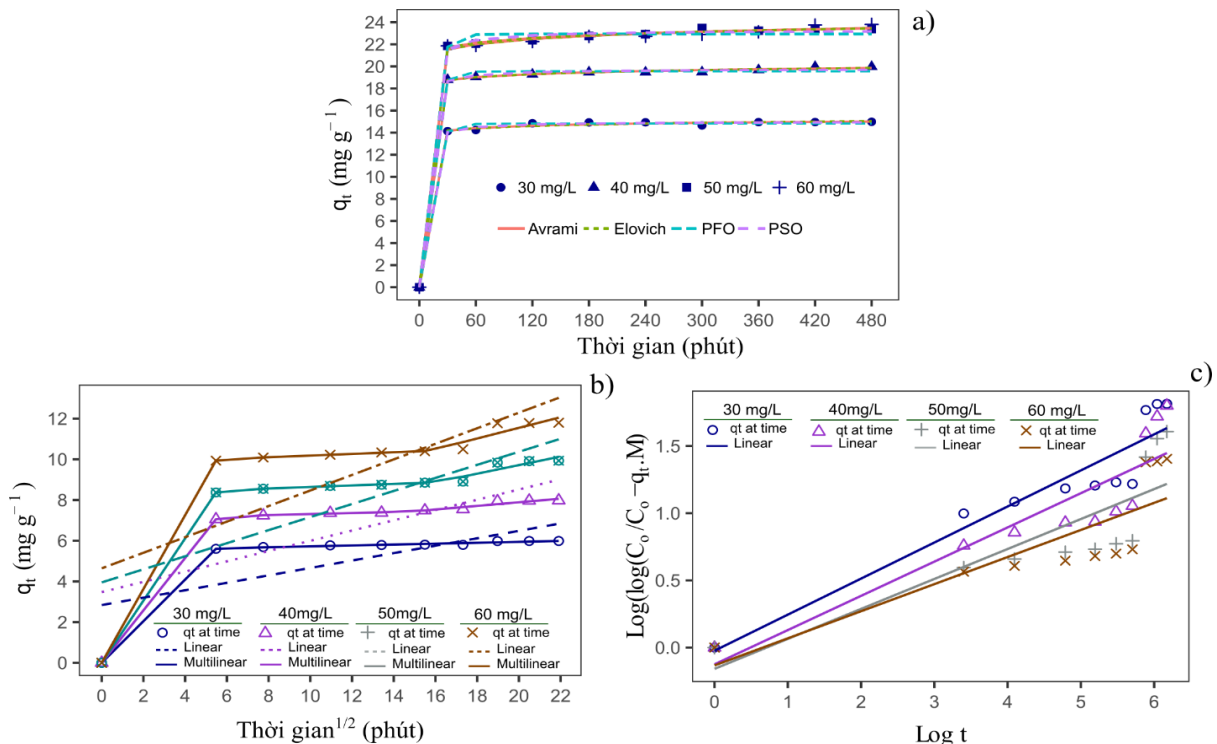
Thí nghiệm ảnh hưởng nhiệt độ được thực hiện với nồng độ ban đầu từ 10 đến 60 mg/L ở điều kiện nhiệt độ 25, 35 và 45 °C, và kết quả được thể hiện trong Hình 4. Nhìn chung, nhiệt độ tăng thúc đẩy hiệu quả loại bỏ MB, tuy nhiên thể hiện rõ nhất là ở nồng độ MB ban đầu từ 20-50 mg/L. Chẳng hạn, khi xem xét nồng độ ban đầu ở 50 mg/L và tăng nhiệt độ từ 25 °C đến 45 °C, hiệu quả hấp phụ tăng 6,3%. Sự gia tăng nhiệt độ thúc đẩy sự khuếch tán và tăng năng lượng cho phân tử MB, do đó gia tăng khả năng hấp phụ của MB vào TSH [35, 38].

3.3. Động học hấp phụ

Giá trị các thông số động học và biểu đồ được thể hiện ở Bảng 2 và Hình 5. Đối với các mô hình tuyến tính, từ Bảng 2 có thể thấy rằng, giá trị RSS cao dần theo thứ tự: Avrami, Elovich, PSO, và PFO. Điều đó cho thấy rằng, mô hình Avrami và Elovich phù hợp với dữ liệu hơn mô hình PSO và PFO. Kết quả này tương tự với

thí nghiệm của Royer, Cardoso [39] và Cardoso, Pinto [40] khi cho rằng mô hình Avrami có hiệu quả cao. Giá trị q_e từ PSO và PFO khá tương đồng và gần với q_e từ thực nghiệm, nhưng q_e từ mô hình của Avrami cao hơn nhiều (Bảng 2). Hình 5-a cho thấy rằng, đường “fitting” của mô hình Avrami tốt hơn các mô hình khác và có xu hướng tăng vào pha cuối của quá trình hấp phụ. Điều này cũng đã được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đây [39, 41].

Kết quả hấp phụ của PSO và Elovich tốt hơn PFO chỉ ra rằng, bên cạnh hấp phụ vật lý thì cùng tồn tại cơ chế hấp phụ hóa học – như giả thiết của mô hình PSO [35, 42] và Elovich [41]. Ngoài ra, giá trị n từ 0,03 tới 0,35 của Avrami khẳng định rằng, bên cạnh hấp phụ thứ nguyên (integer-kinetic order) (PSO, PFO), quá trình hấp phụ còn theo thứ tự - phân số (fractionary kinetic order) hoặc đa bậc (multiple kinetic orders). thông qua các lỗ bề mặt nhỏ hơn - được xem là pha bão hòa, hiệu quả hấp phụ ổn định [41].



Hình 5. Biểu đồ các mô hình động học hấp phụ: mô hình phi tuyến (a), đa tuyến tính IDP (b) và tuyến tính Bangham (c).

Như vậy, cơ chế hấp phụ MB bởi TSH có thể bao gồm hấp phụ vật lý và hoá học. Hấp phụ vật lý có thể được giải thích bởi diện tích bề mặt riêng và lỗ rỗng lớn của TSH. Bên cạnh đó, các nhóm chức bề mặt của TSH ($-C\equiv C-$ và $-C\equiv N$, nhóm cacboxyl, liên kết đôi $C=C$ và thiom $C=O$ và $C=C$) là những điều kiện cần thiết để hấp phụ MB thông qua các quá trình hóa học. Tuy nhiên, mức độ đóng góp của quá trình hấp phụ hóa học vào việc loại bỏ MB cần được nghiên cứu thêm về đặc tính của chất hấp phụ, nhóm chức thông qua phổ hấp phụ, chất hấp phụ và năng lượng hấp phụ.

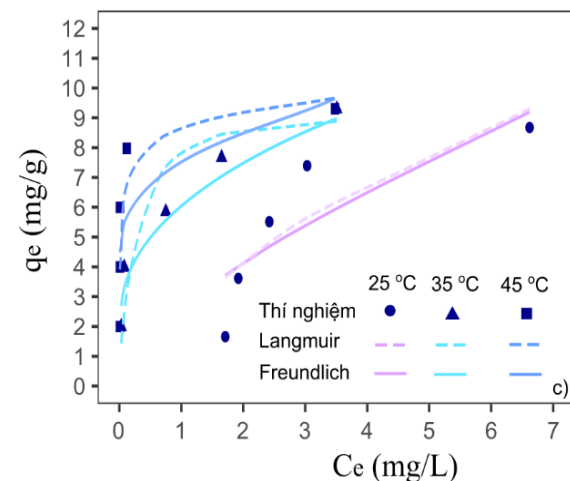
Các mô hình tuyến tính (Bangham và IDP) được sử dụng mô phỏng để làm rõ thêm cơ chế hấp phụ và kết quả được thể hiện ở Hình 5-b và c. Giá trị R^2 của IDP đa tuyến tính cao hơn (0,99) mô hình Bangham (0,66 tới 0,87). So sánh mô hình IDP đơn và đa tuyến tính cho thấy, mô hình tuyến tính đơn có R^2 rất thấp (0,39 - 0,49) và không đi qua gốc tọa độ (Hình 5-b), cho thấy giai đoạn tốc độ phản ứng giới hạn (rate limiting step) - chi phối tốc độ phản ứng không chỉ là hấp phụ phân tán nội hạt (intra-particle diffusion). Kết luận này đã được nêu ra trong các nghiên cứu trước đây [39, 40]. Mô hình IDP đa tuyến có R^2 lớn khẳng định giả thiết rằng: quá trình hấp phụ là đa giai đoạn. Giai đoạn đầu được điều khiển bởi quá trình phân tán, và giai đoạn tiếp theo là phân tán nội hạt - như là pha trễ [40, 41]. Giai đoạn thứ ba được xem như là pha phân tán.

Bảng 2. Kết quả các thông số của các mô hình động học hấp phụ

Mô hình	Thông số	Giá trị
PFO	k_{p1}	0,08
	q_e	9,21
	RMSE	0,49
	RSS	2,43
PSO	k_{p2}	0,02
	q_e	9,49
	RMSE	0,41
	RSS	1,68

Elovich	A	4,2e+04
	B	1,81
	RMSE	0,31
	RSS	0,94
Avrami	k_A	7,2e-15
	n	0,07
	q_e	64,17
	RMSE	0,30
	RSS	0,90
IDP	k_{w1}	1,53
	B_1	3,5e-15
	k_{w2}	0,04
	B_2	8,27
	k_{w3}	0,21
	B_3	5,50
	R^2	0,99
Bangham	k_B	0,98
	A	0,22
	R^2	0,66

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ



Hình 6. Biểu đồ mô phỏng đẳng nhiệt hấp phụ methylene blue bởi than sinh học ở 25, 35 và 45 °C.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ thực hiện ở nhiệt độ từ 25 – 45 °C và sử dụng 2 mô hình gồm: Langmuir, và Freundlich. Hình 6 và Bảng 3 thể

hiện kết quả sự phù hợp của mô hình đẳng nhiệt với dữ liệu thí nghiệm. Không có sự khác biệt lớn trong mô phỏng dữ liệu thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ giữa các mô hình Langmuir và Freundlich. Nói cách khác, cơ chế hấp phụ MB của TSH trong nghiên cứu này tuân theo cả 2 giả

thiết của 2 mô hình đẳng nhiệt, đó là hấp phụ đơn - đa phân [20] và sự hấp phụ trên bề mặt TSH là đồng nhất - các vị trí hấp phụ là tương đương nhau và không tương tác [18]. Giá trị hấp phụ MB cực đại theo mô hình Langmuir đạt cao nhất với 20,18 mg/g tại 25 °C.

Bảng 3. Kết quả của các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Mô hình	Thông số	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	k_L (L/mg)	0,13	6,07	67,41
	q_m (mg/g)	20,18	9,31	9,70
	RMSE	1,15	1,10	1,25
	RSS	7,80	7,20	9,3
	MAPE (%)	25	20	27
Freundlich	k_F (mg/g (mg/L) ⁻ⁿ)	2,59	6,53	8,19
	n	1,49	3,95	7,63
	RMSE	1,23	0,42	1,41
	RSS	9,13	1,08	11,97
	MAPE (%)	26	12	32

4. Kết luận

TSH từ cây mai dương – thực vật xâm hại được sử dụng để nghiên cứu loại bỏ MB trong môi trường nước. TSH được chế tạo ở nhiệt độ 500 °C, đạt sản lượng đạt 24,62%. pH_{pzc} của TSH là 6,02, BET là 285,53 m²/g và thể tích lỗ rỗng là 0,153 m³/g. Hiệu quả hấp phụ MB đạt tối ưu tại 5 g/L và không thay đổi nhiều theo pH (tối ưu: 2 – 10). Tại 30 phút đầu tiên, hiệu quả loại bỏ MB đạt trên 80 % và sự gia tăng nhiệt độ từ 25 °C đến 45 °C làm tăng hiệu quả loại bỏ MB. Giá trị hấp phụ MB cực đại theo mô hình Langmuir đạt 20,18 mg/g tại 25 °C. Kết quả thí nghiệm phù hợp hơn với mô hình động học theo thứ tự: Avrami > Elovich > PSO > PFO. Cơ chế hấp phụ có thể bao gồm hấp phụ hoá – lý, phản ứng nhiều hơn một chiều và theo thứ tự đa bậc. Không có sự khác biệt nhiều khi mô phỏng dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ bởi mô hình Langmuir và Freundlich.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia Việt Nam

(NAFOSTED) trong đề tài mã số 105.99-2019.25.

Tài liệu tham khảo

- [1] O. J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No. 4, 2000, pp. 449-505, <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>.
- [2] K. A. Tan, N. Morad, J. Qi Ooi, Phytoremediation of Methylene Blue and Methyl Orange Using *Eichhornia Crassipes*, *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 7, 2016, pp. 724-728, <https://doi.org/10.18178/ijesd.2016.7.10.869>.
- [3] A. A. Babaei, S. N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A. Ramazanpour Esfahani, B. Kakavandi, Experimental and Modeling Study on Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye onto Mesoporous Biochars Prepared from Agrowaste, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 56, 2016, pp. 27199-27212, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1163736>.
- [4] R. Chandra, *Environmental Waste Management*, CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [5] N. Barka, M. Abdennouri, M. E. L. Makhfouk, Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black

- T from Aqueous Solutions by Biosorption on *Scolymus Hispanicus* L.: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 42, No. 2, 2011, pp. 320-326, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.004>.
- [6] J. He, A. Cui, S. Deng, J. P. Chen, Treatment of Methylene Blue Containing Wastewater by a Cost-Effective Micro-Scale Biochar/Polysulfone Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane: Performance and Mechanism Studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 512, 2018, pp. 190-197, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.106>.
- [7] K. P. Singh, S. Gupta, A. K. Singh, S. Sinha, Optimizing Adsorption of Crystal Violet Dye from Water by Magnetic Nanocomposite Using Response Surface Modeling Approach, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 2, 2011, pp. 1462-1473, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.032>.
- [8] N. Bordoloi, M. D. Dey, R. Mukhopadhyay, R. Katak, Adsorption of Methylene Blue and Rhodamine B by Using Biochar Derived from *Pongamia Glabra* Seed Cover, Vol. 77, 2017, pp. 638-646, <https://doi.org/10.2166/wst.2017.579>.
- [9] N. Chaukura, E. C. Murimba, W. Gwenzi, Synthesis, Characterisation and Methyl Orange Adsorption Capacity of Ferric Oxide-Biochar Nanocomposites Derived from Pulp and Paper Sludge, *Appl Water Sci*, Vol. 7, 2017, pp. 2175-2186, <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0392-5>
- [10] S. Fan, Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, X. Li, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Sewage Sludge-Derived Biochar: Adsorption Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics and Mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 1, 2017, pp. 601-611, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>.
- [11] L. Lonappan, T. Rouissi, R. K. Das, S. K. Brar, A. A. Ramirez, M. Verma, R. Y. Surampalli, J. R. Valero, Adsorption of Methylene Blue on Biochar Microparticles Derived from Different Waste Materials, *Waste Management*, Vol. 49, 2016, pp. 537-544, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.015>.
- [12] J. Yu, X. Zhang, D. Wang, P. Li, Adsorption of Methyl Orange Dye onto Biochar Adsorbent Prepared from Chicken Manure, *Water Sci Technol*, Vol. 77, No. 5-6, 2018, pp. 1303-1312, <https://doi.org/10.2166/wst.2018.003>.
- [13] J. Zhang, M. Liu, T. Yang, K. Yang, H. Wang, A Novel Magnetic Biochar from Sewage Sludge: Synthesis and Its Application for the Removal of Malachite Green from Wastewater, *Water Science and Technology*, Vol. 74, 2016, <https://doi.org/10.2166/wst.2016.386>.
- [14] J. H. Park, J. J. Wang, Y. Meng, Z. Wei, R. D. DeLaune, D. C. Seo, Adsorption/Desorption Behavior of Cationic and Anionic Dyes by Biochars Prepared at Normal and High Pyrolysis Temperatures, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 572, 2019, pp. 274-282, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.029>.
- [15] N. Chaukura, E. C. Murimba, W. Gwenzi, Sorptive Removal of Methylene Blue from Simulated Wastewater Using Biochars Derived from Pulp and Paper Sludge, *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 8, 2017, pp. 132-140, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.06.004>.
- [16] J. Hoslett, H. Ghazal, N. Mohamad, H. Jouhara, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Biochar Prepared from the Pyrolysis of Mixed Municipal Discarded Material, *Science of The Total Environment*, Vol. 714, 2020, pp. 136832, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136832>.
- [17] C. Pelekani, V. L. Snoeyink, Competitive Adsorption between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution, *Carbon*, Vol. 38, No. 10, 2000, pp. 1423-1436, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00261-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00261-4).
- [18] B. Ji, J. Wang, H. Song, W. Chen, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Biochar Derived from a Fallen Leaf by Slow Pyrolysis: Behavior and Mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, No. 3, 2019, pp. 103036, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103036>.
- [19] Y. Wang, R. Liu, 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*, Vol. 160, 2017, pp. 55-63, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.019>.
- [20] W. Huang, J. Chen, J. Zhang, Adsorption Characteristics of Methylene Blue by Biochar Prepared Using Sheep, Rabbit and Pig Manure, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 25, No. 29, 2018, pp. 29256-29266, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2906-1>.
- [21] T. T. H. Nguyen, X. C. Nguyen, D. L. T. Nguyen, D. D. Nguyen, T. Y. B. Vo, Q. N. Vo, T. D. Nguyen, Q. V. Ly, H. H. Ngo, D. V. N. Vo, T. P. Nguyen, I. T. Kim, Q. Van Le, Converting

- Biomass of Agrowastes and Invasive Plant into Alternative Materials for Water Remediation, Biomass Conversion and Biorefinery, 2021, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01526-6>.
- [22] S. Lagergren, Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Vol. 24, 1898, pp. 1-39, <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [23] Y. S. Ho, Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Cadmium onto Tree Fern: A Comparison of Linear and Non-Linear Methods, Water Research, Vol. 40, No. 1, 2006, pp. 119-125, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>.
- [24] N. A. Oladoja, A Critical Review of the Applicability of Avrami Fractional Kinetic Equation in Adsorption-Based Water Treatment Studies, Desalination and Water Treatment, Vol. 57, No. 34, 2016, pp. 15813-15825, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1076355>.
- [25] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, E. C. N. Lopes, R. G. da Silva, Kinetics and Equilibrium Parameters of Hg(II) Adsorption on Silica-Dithizone, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 272, No. 2, 2004, pp. 271-276, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.019>.
- [26] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, Pesticides Removal from Waste Water by Activated Carbon Prepared from Waste Rubber Tire, Water Research, Vol. 45, No. 13, 2011, pp. 4047-4055, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.016>.
- [27] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, No. 9, 1918, pp. 1361-1403, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [28] H. Freundlich, Über Die Adsorption in Lösungen, De Gruyter, Berlin, 1907.
- [29] A. Demirbas, Effects of Temperature and Particle Size on Bio-Char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 72, No. 2, 2004, pp. 243-248, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>.
- [30] D. A. G. Sumalinog, S. C. Capareda, M. D. G. de Luna, Evaluation of the Effectiveness and Mechanisms of Acetaminophen and Methylene Blue Dye Adsorption on Activated Biochar Derived from Municipal Solid Wastes, The Journal of Environmental Management, Vol. 210, 2018, pp. 255-262, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>.
- [31] A. A. Inyinbor, F. A. Adekola, G. A. Olatunji, Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Rhodamine B Dye onto Raphia Hookeri Fruit Epicarp, Water Resources and Industry, Vol. 15, 2016, pp. 14-27, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>.
- [32] A. W. Samsuri, F. S. Zadeh, B. J. S. Bardan, Adsorption of as(III) and as(V) by Fe Coated Biochars and Biochars Produced from Empty Fruit Bunch and Rice Husk, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, No. 4, 2013, pp. 981-988, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009>.
- [33] D. Kołodyńska, J. Bąk, Use of Three Types of Magnetic Biochar in the Removal of Copper(II) Ions from Wastewaters, Separation Science and Technology, Vol. 53, No. 7, 2018, pp. 1045-1057, <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1345944>.
- [34] T. M. A. Fattah, M. E. Mahmoud, S. B. Ahmed, M. D. Huff, J. W. Lee, and S. Kumar, Biochar from Woody Biomass for Removing Metal Contaminants and Carbon Sequestration, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 22, 2015, pp. 103-109, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.030>.
- [35] L. Sun, S. Wan, W. Luo, Biochars Prepared from Anaerobic Digestion Residue, Palm Bark, and Eucalyptus for Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye: Characterization, Equilibrium, and Kinetic Studies, Bioresource Technology, Vol. 140, 2013, pp. 406-413, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.116>.
- [36] Y. S. Ho, C. C. Chiang, Y. C. Hsu, Sorption Kinetics for Dye Removal from Aqueous Solution Using Activated Clay, Separation Science and Technology, Vol. 36, No. 11, 2001, pp. 2473-2488, <https://doi.org/10.1081/SS-100106104>.
- [37] A. Usman, M. Ahmad, M. E. Mahrouky, A. Alomran, Y. S. Ok, A. Sallam, A. E. Naggat, M. A. Wabel, Chemically Modified Biochar Produced from Conocarpus Waste Increases Removal from Aqueous Solutions, Environmental geochemistry and health, Vol. 38, No. 3, 2015, pp. 511-521, <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9736-6>.
- [38] Z. Aksu, İ. Tatlı, Ö. Tunç, A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Acid Blue 161: Effect of Temperature on Equilibrium and Kinetic Parameters, Chemical Engineering Journal, Vol. 142, No. 1, 2008, pp. 23-39, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.005>.
- [39] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, T. R. Macedo, C. Airoldi, Sodic and Acidic Crystalline Lamellar

- Magadiite Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Studies, *Separation Science and Technology*, Vol. 45, No. 1, 2009, pp. 129-141, <https://doi.org/10.1080/01496390903256257>.
- [40] N. F. Cardoso, R. B. Pinto, E. C. Lima, T. Calvete, C. V. Amavisca, B. Royer, M. L. Cunha, T. H. M. Fernandes, and I. S. Pinto, Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption, *Desalination*, Vol. 269, No. 1, 2011, pp. 92-103, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>.
- [41] J. C. P. Vaghetti, E. C. Lima, B. Royer, B. M. da Cunha, N. F. Cardoso, J. L. Brasil, S. L. P. Dias, Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 1, 2009, pp. 270-280, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039>.
- [42] R. A. Shawabkeh, M. F. Tutunji, Experimental Study and Modeling of Basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay, *Applied Clay Science*, Vol. 24, No. 1, 2003, pp. 111-120, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00154-6).