

LEMONGRASS HYDROCHAR SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD IN KOH ENVIRONMENT FOR METHYLENE BLUE AND Ni (II) ION ADSORPTION

Ngo Thi Giang¹, Le Thi Thu Uyen¹, Nguyen Thai Binh^{1,2}, Truong Thi Thao^{1*}

¹TNU-University of Science, ²The Dewey Schools, Hai Phong city

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 23/02/2024 Revised: 29/5/2024 Published: 29/5/2024	In this study, we focused on studying some characterizations, methylene blue (MB) and Nickel (II) ion (Ni(II)) adsorption of lemongrass hydrochar synthesized by hydrothermal method in base environment. Analysis the infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface (BET) of synthesized materials shows that, the hydrothermal in base (H22KOH) is better than that on water (H22). The surface was more decomposed and had a larger specific surface area although some organic bonds and function groups were still retained. H22KOH adsorbs both MB and Ni (II) ions better than H22, the best pH for the adsorption of MB is 6 and Ni(II) ions is 7. As the H22KOH dose increase, the MB adsorption efficiency (AE) increases slowly while Ni(II) AE increases rapidly. H22KOH adsorbed MB faster than Ni(II) ions, the time to reach MB adsorption equilibrium in only 50 minutes while Ni(II) was 120 minutes. As the concentration of MB and Ni (II) ion increase, the AE increases, the highest MB adsorption capacity ($q_{m, MB}$) reached 32.43 mg/g and $q_{m, Ni(II)}$ was 11.69 mg/g. The experimental adsorption process was consistent with Freundlich isotherm adsorption model and the first-order kinetic model. It means that, the adsorption mechanism is physical adsorption. In general, H22KOH is a prospective adsorbent to remove both inorganic and organic pollutants in water.
KEYWORDS	
Hydrochar	
Lemongrass	
Adsorption	
Methylene blue	
Ni(II) ion	

THAN SINH HỌC THỦY NHIỆT BÃ SẢ TRONG DUNG DỊCH KOH ỨNG DỤNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM MB VÀ ION KIM LOẠI NẶNG Ni (II)

Ngô Thị Giang¹, Lê Thị Thu Uyên¹, Nguyễn Thái Bình^{1,2}, Trương Thị Thảo^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường phổ thông liên cấp Dewey, thành phố Hải Phòng

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 23/02/2024 Ngày hoàn thiện: 29/5/2024 Ngày đăng: 29/5/2024	Nghiên cứu này trình bày một số đặc trưng cấu trúc, khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Methylene blue (MB) và ion Ni (II) của than sinh học thủy nhiệt bã chưng cất tinh dầu sả trong môi trường kiềm. Phân tích phổ hồng ngoại IR, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), cấu trúc xốp và bề mặt riêng theo phương pháp BET cho thấy, ở 220°C, thủy nhiệt trong kiềm (H22KOH) thu được vật liệu tốt hơn thủy nhiệt trong nước (H22), bã sả ban đầu bị phân hủy mạnh hơn tạo ra bề mặt xốp hơn, diện tích riêng lớn hơn nhưng vẫn giữ được một số liên kết và nhóm chức hữu cơ. H22KOH hấp phụ cả MB và ion Ni (II) tốt hơn H22 ở tất cả các pH, tốt nhất ở pH 6 và 7 tương ứng với MB và Ni (II). Khi hàm lượng vật liệu H22KOH tăng, hiệu suất hấp phụ MB tăng chậm nhưng hiệu suất hấp phụ ion Ni (II) tăng nhanh. H22KOH hấp phụ MB nhanh và hiệu quả cao hơn hấp phụ Ni (II), thời gian đạt cân bằng hấp phụ tương ứng là 50 phút và 120 phút. Khi nồng độ MB và ion Ni (II) tăng thì dung lượng hấp phụ tăng. Dung lượng hấp phụ MB cao nhất đạt 32,43 mg/g còn ion Ni (II) đạt 11,69 mg/g. Kết quả thực nghiệm hấp phụ phù hợp tốt nhất theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và mô hình động học bậc một. Các kết quả này cho thấy cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý. Nói chung, H22KOH có tiềm năng hấp phụ cả chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ trong nước.
TỪ KHÓA	
Than sinh học thủy nhiệt	
Sả	
Hấp phụ	
Methylene blue	
Ion Ni (II)	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9763>

* Corresponding author. Email: Thao.tt@tnus.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Dệt may là một ngành công nghiệp lâu đời, liên tục phát triển về quy mô cũng như chất lượng cho đến hiện nay, thu hút một lượng lao động lớn cũng như đóng góp đáng kể cho tổng thu nhập quốc dân [1]. Tuy nhiên, trong qui trình công nghệ của dệt may, sử dụng một lượng lớn nước và hóa chất, đặc biệt là các chất màu trong nhuộm màu vải, kể cả các chất màu vô cơ và chất màu hữu cơ. Do đó, lượng nước thải từ ngành dệt may chứa rất nhiều các chất này: nhiều kim loại nặng như Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, nitrate, sulfur, và nhiều phụ gia khác [2], [3]. MB là một trong những chất màu được sử dụng rộng rãi trong sản xuất lụa, len cotton, giấy màu, cả trong y tế như thiếu máu, sốt rét, bệnh về thực quản hay bệnh ngoài da. MB có thể gây ra nhiều rủi ro cho sức khỏe con người khi tiếp xúc thường xuyên như suy hô hấp, rối loạn bụng, mù lòa, rối loạn tiêu hóa, rối loạn tâm thần. Nó cũng gây buồn nôn, tiêu chảy, nôn mửa, tím tái, sốc, viêm dạ dày, vàng da, methemoglobin huyết, hoại tử mô, tăng nhịp tim, gây ra ức chế các tế bào sớm trong các mô, kích ứng da và mắt [4]. Niken (Ni) là chất được sử dụng rộng rãi trong sản xuất thép không gỉ, trong chống ăn mòn và cả trong ngành dệt may. Niken là nguyên tố cần thiết trong cơ thể người và động vật nhưng với lượng nhỏ, khi vượt quá giới hạn cho phép hay tiếp xúc thường xuyên gây đau đầu chóng mặt, gây tổn thương một số cơ quan trong cơ thể như phổi, thanh quản, mũi, tuyến tiền liệt, rối loạn nhịp tim, suy hô hấp, hen suyễn, viêm phế quản mãn tính, thuyên tắc phổi, các vấn đề về da như mẩn ngứa, lở loét,... Niken được xếp vào nhóm nguy cơ tiềm ẩn gây ung thư [5].

Việc nghiên cứu xử lý ô nhiễm do các chất này gây ra thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Nhiều phương pháp xử lý đã được áp dụng như keo tụ, đông tụ, lọc, quang hóa, hấp phụ,... Trong đó hấp phụ có ưu điểm đáng kể do đơn giản về mặt kỹ thuật, sử dụng lượng hóa chất thấp lại hiệu quả [3]. Than sinh học cũng đã được nhiều tác giả nghiên cứu ứng dụng xử lý ô nhiễm chất màu và kim loại nặng [6], [7]. Chúng ta đều biết, than sinh học đang là một vật liệu thu hút sự chú ý của khoa học và các ứng dụng thực tiễn quan trọng như trong lĩnh vực năng lượng, cải tạo đất trồng và xử lý môi trường. Đặc biệt là than sinh học có nguồn gốc từ các phế phẩm công nghiệp, nông nghiệp. Vừa giảm thiểu rác thải vừa giảm thiểu phát thải CO₂ do đốt rác, vừa tận dụng nguồn nguyên liệu giá rẻ lại sẵn có. Nhiều nguồn phế phẩm đã được nghiên cứu chi tiết như rơm, vỏ trấu, vỏ lạc, bã mía và nhiều loại phụ phẩm nông nghiệp khác [8]. Tuy nhiên, một phụ phẩm vừa của nông nghiệp vừa của công nghiệp đang chưa được nghiên cứu nhiều, đó là bã chưng cất tinh dầu sả. Sả được trồng với số lượng lớn ở nhiều nơi, phục vụ nhu cầu gia vị trong thực phẩm, và được dùng phần lớn trong chưng cất tinh dầu sả, phục vụ y học, sản xuất dược phẩm, mỹ phẩm hoặc dùng trực tiếp trong các sản phẩm sinh hoạt hàng ngày như xịt phòng, vệ sinh nhà cửa, chống muỗi và côn trùng [9].

Trong nghiên cứu trước, chúng tôi đã chế tạo than sinh học sả theo phương pháp thủy nhiệt trong nước ở 240°C trong 10 h rồi hoạt hóa bằng kiềm KOH 5 M trong 24h ở nhiệt độ phòng, vật liệu ứng dụng hấp phụ kháng sinh, xử lý ô nhiễm dư lượng kháng sinh amoxicillin với hiệu quả cao [10]. Với mong muốn rút ngắn thời gian chế tạo than và mở rộng khả năng ứng dụng, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp than sinh học sả vẫn theo phương pháp thủy nhiệt nhưng trong môi trường KOH 5M ở 220°C trong 6 h, nghiên cứu một số đặc trưng và ứng dụng hấp phụ MB và Ni trong nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị, hóa chất

Hóa chất (tinh khiết ở mức phân tích): Potassium hydroxide (KOH), methylene blue MB (C₁₆H₁₈ClN₃S), sodium hydroxide (NaOH), acid hydrochloric (HCl), nước cất, cồn 98°, bã của quá trình chưng cất tinh dầu sả thu từ xưởng chưng cất tinh dầu của Viện Khoa học Sự sống trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên.

Thiết bị: thiết bị thủy nhiệt dung tích 100 mL TOB Reactor của Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu

Tổng hợp vật liệu: Bã chưng cất tinh dầu sả được sấy khô, nghiền mịn. 6 g bột lá sả phân tán đều trong 50 mL nước cất hoặc 50 mL dung dịch KOH 5 M trong bình Teflon (dung tích 100 mL), tiến hành thủy nhiệt ở 220 °C trong 6 h, để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, rửa sạch bằng nước cất tới môi trường trung tính thì thu phần bột đem sấy khô, nghiền mịn, bảo quản trong bình hút ẩm (ký hiệu sản phẩm thu tương ứng là H22 và H22KOH).

Nghiên cứu các đặc trưng vật liệu: Đặc trưng liên kết và các nhóm chức trong vật liệu được nghiên cứu bằng thiết bị phổ hồng ngoại IR Spectrum Two của hãng Perkin Elmer (Mỹ) trong dải số sóng 4000 – 400 cm⁻¹ (Trung tâm Thí nghiệm - Trường Đại học Khoa học- Đại học Thái Nguyên); hình thái vật liệu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) (Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam)), cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 tại Khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.3. Đánh giá khả năng hấp phụ MB và ion Ni(II)

MB và Ni (II) được nghiên cứu hấp phụ ở các nồng độ khác nhau từ 10 tới 100 mg/L bởi các mẫu than H22 và H22KOH với hàm lượng từ 0,5 g/L tới 5,0 g/L ở các pH khác nhau và theo thời gian từ 5 tới 240 phút ở nhiệt độ phòng (25°C). Mỗi thí nghiệm tiến hành như sau: Pha dung dịch MB hoặc Ni(II) với nồng độ và điều chỉnh pH chính xác, hút 10 mL dung dịch cho vào ống Falcol (dung tích 15 mL), thêm vào một lượng than xác định rồi đặt lên máy lắc, bật máy và bắt đầu tính thời gian tới thời gian mong muốn thì dừng lắc, đem ống nghiệm ly tâm với tốc độ 5000 vòng /phút trong 15 phút, lọc tách lấy phần dung dịch trong, cùng với dung dịch pha ban đầu đo xác nồng độ chất bị hấp phụ sau và trước hấp phụ. Các mẫu trắng được làm tương tự nhưng không thêm chất bị hấp phụ. Nồng độ MB được xác định theo phương pháp UV-Vis tại bước sóng 664 nm, đường chuẩn xây dựng trong vùng nồng độ 0,1 tới 20 mg/L; Ni (II) được xác định theo phương pháp AAS tại vạch phổ hấp thụ nguyên tử 232 nm, đường chuẩn xây dựng trong vùng nồng độ 0,1 tới 10 mg/L. Mỗi thí nghiệm được tiến hành 03 lần lấy giá trị trung bình.

Hiệu suất hấp phụ MB và ion Ni (II) (H) và dung lượng hấp phụ (q) của của vật liệu được tính theo các công thức (1) và (2):

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (\%) \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{mg/g}) \quad (2)$$

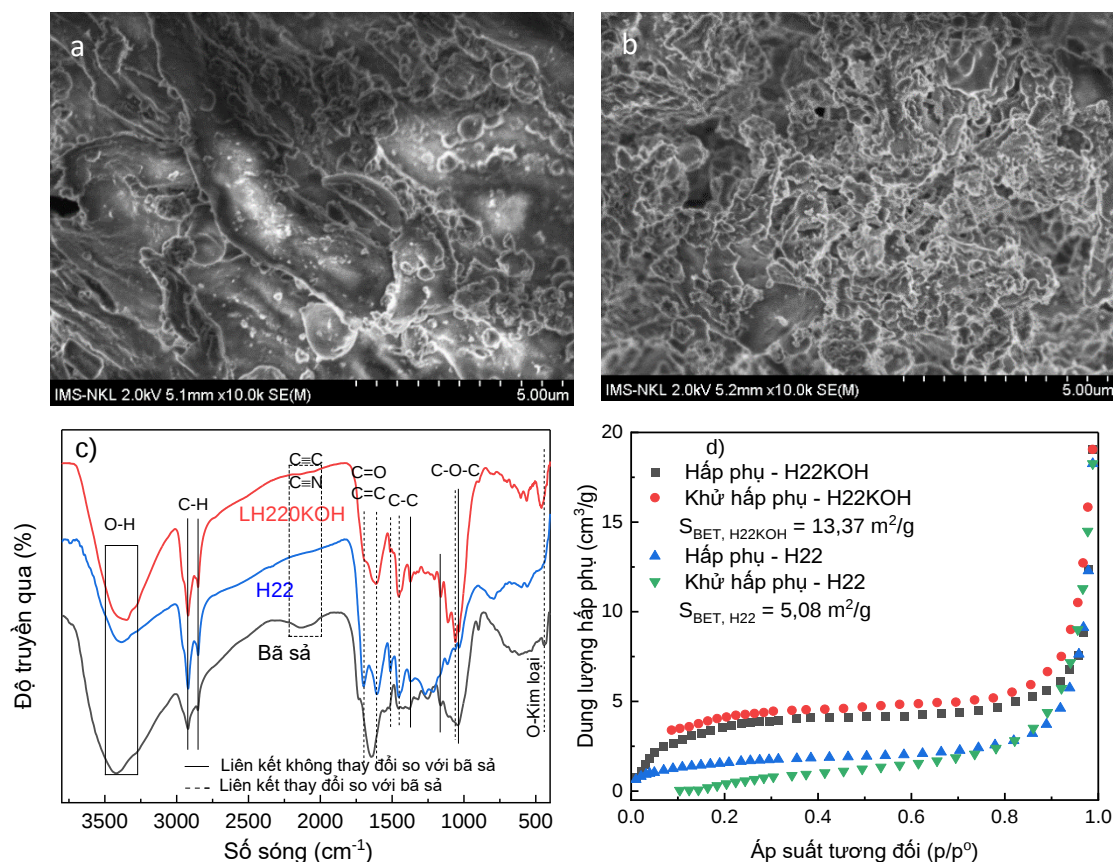
Trong đó: C₀, C_t lần lượt là nồng độ MB hoặc Ni(II) (mg/L) trong dung dịch trước và sau thời gian hấp phụ t (phút); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g); V là thể tích dung dịch làm việc (L).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

Ảnh SEM, phổ IR và giản đồ BET của các mẫu than sinh học sả thể hiện ở Hình 1.

Quan sát hình 1a (ảnh SEM mẫu H22) và hình 1 b (ảnh SEM mẫu H22KOH) cho thấy: cùng bị thủy nhiệt 6 h ở 220°C nhưng trong môi trường nước H22 thì bề mặt bị phá hủy ít hơn, tạo những mảng lớn, phần rìa của các mảng lớn cũng bắt đầu bị phá hủy thành các vảy nhỏ. Trong khi đó, bề mặt H22KOH bị phá hủy mạnh hơn rõ rệt, bề mặt bị chia cắt bóc thành các vảy nhỏ và khá đồng đều, vật liệu có độ nhám, độ xốp tăng mạnh. Điều này thể hiện rõ trên giản đồ BET hình 1d, diện tích bề mặt riêng mẫu H22 chỉ đạt 5,08 m²/g còn H22KOH tăng tới 13,37 m²/g. Tương ứng, đường kính lỗ xốp trung bình của H22 khoảng 26 nm trong khi của H22KOH là xấp xỉ 8,7 nm. Như vậy, KOH đã gây sự chuyển hóa mạnh về mặt cấu trúc vật liệu so với nước. KOH là một chất hay được dùng làm chất hoạt hóa than sinh học thủy nhiệt đã được nhiều tác giả nghiên cứu [11], [12].



Hình 1. Một số đặc trưng cấu trúc của than sinh học thủy nhiệt bã sả:
 Ảnh SEM của mẫu H22 (a) và H22KOH (b), Phổ hồng ngoại (c) và Giản đồ BET (d)

Hình 1c cho thấy, trong bã chưng cất tinh dầu sả ban đầu chứa một số liên kết hữu cơ đặc trưng như liên kết O-H vùng 3400 cm^{-1} , liên kết C-H trong CH_3 , $-\text{CH}_2-$ vùng $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ hoặc $\text{C}\equiv\text{N}$ vùng $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, liên kết C=O trong nhóm carbonyl, nhóm $-\text{COO}$ hoặc C=C vùng $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, liên kết C-O-C hoặc C-O-H vùng $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ [10]. Khi bị thủy nhiệt, nhiều liên kết vẫn còn được giữ lại như liên kết O-H, liên kết C-H, liên kết C-O-C; một số đỉnh hấp phụ đặc trưng đã có sự dịch chuyển như liên kết vùng $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ hoặc một số đỉnh hấp phụ được tăng cường như tại bước sóng 1368 , 1450 , 1508 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-C trong vòng thơm hoặc C-H ankan, cũng có đỉnh hấp thụ biến mất như vai phổ vùng $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ hoặc $\text{C}\equiv\text{N}$. Như vậy, sự thủy nhiệt trong nước hay KOH đều đã phá hủy các liên kết kém bền như C=C, $\text{C}\equiv\text{C}$ hoặc $\text{C}\equiv\text{N}$, giữ lại một số liên kết tương đối bền trong cấu trúc vật liệu. Như vậy, bột bã chưng cất tinh dầu sả sau thủy nhiệt vẫn giữ được một số liên kết hữu cơ, thủy nhiệt trong môi trường kiềm tạo ra vật liệu có cấu trúc xốp hơn và diện tích bề mặt lớn hơn, có khả năng làm vật liệu hấp phụ tốt hơn vật liệu thủy nhiệt trong nước.

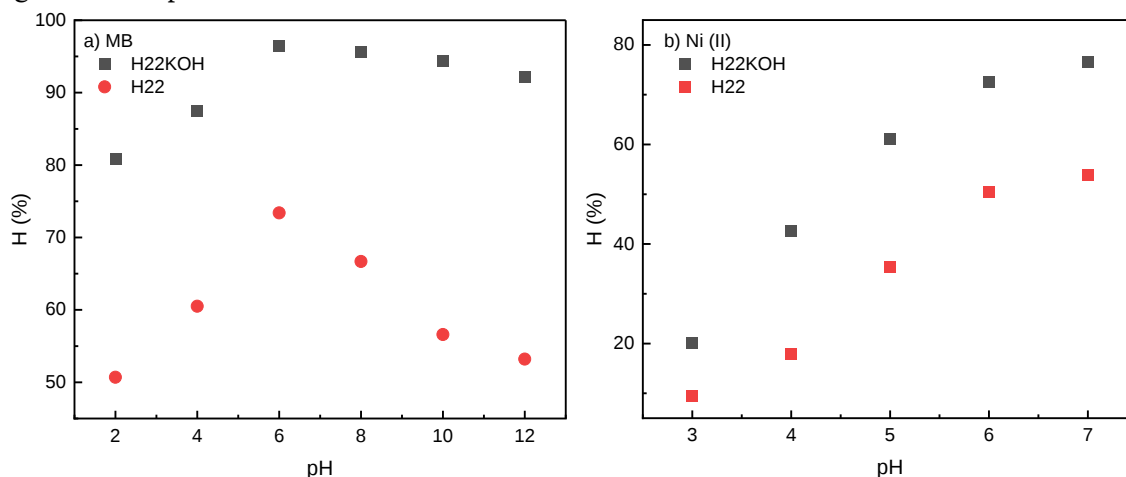
3.2. Khả năng hấp phụ của than sinh học thủy nhiệt bã sả

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

1 g/L mẫu H22 và H22KOH được khảo sát khả năng hấp phụ MB 20 ppm ở các pH 2,4,6,8,10 và hấp phụ Ni (II) 20 mg/L ở các pH 3,4,5,6,7 trong 180 phút. Kết quả hiệu quả hấp phụ được thể hiện trên Hình 2.

Từ Hình 2 ta thấy, ở tất cả các pH dung dịch nghiên cứu, hiệu suất hấp phụ cả MB và ion Ni(II) của cả hai mẫu H22 và H22KOH đều có quy luật giống nhau, và hiệu suất hấp phụ của

mẫu H22KOH đều cao hơn đáng kể so với mẫu H22 ở tất cả các giá trị pH. Kết quả này phù hợp với đặc trưng vật liệu được xác định ở 3.1. Vật liệu H22KOH có bề mặt thô ráp, bị phá vỡ dạng vảy nhỏ dày đặc hơn nhiều so với H22, diện tích bề mặt riêng của H22KOH cũng lớn hơn mẫu H22. Điều này cho thấy, quá trình thủy nhiệt trong dung dịch KOH đã tạo ra than có tiềm năng dùng làm vật liệu hấp phụ tốt hơn thủy nhiệt trong nước. Mẫu H22KOH sẽ được dùng trong các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới khả năng hấp phụ MB và Ni (II) nồng độ 20 mg/L của mẫu H22 và H22KOH 1 g/L tại 25°C sau 180 phút

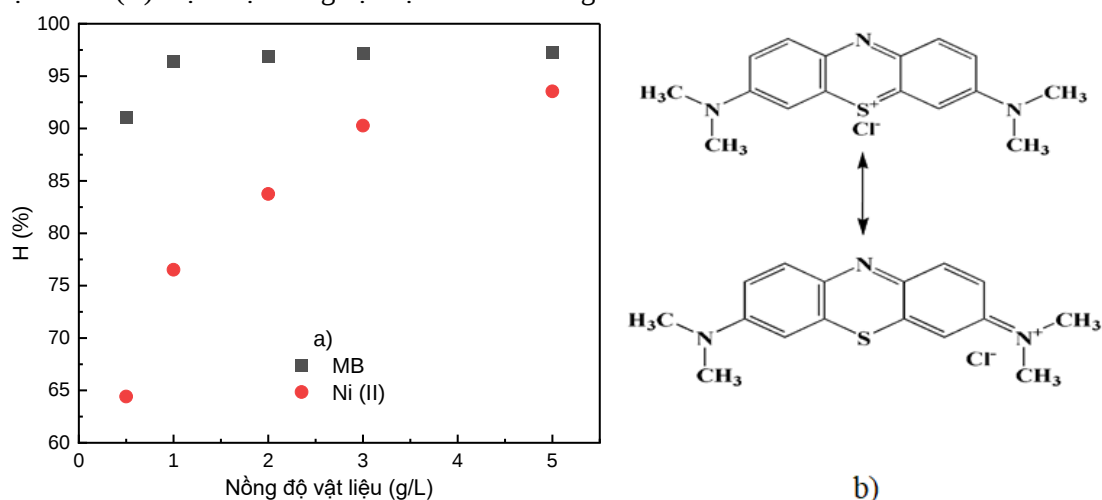
Vật liệu có khả năng hấp phụ MB tốt hơn ion Ni(II) ở tất cả các pH khảo sát. Hiệu suất hấp phụ MB đều đạt lớn hơn 80%, trong đó cao nhất ở vùng môi trường trung tính (pH từ 6 tới 8), vùng môi trường base tốt hơn vùng môi trường acid, hiệu quả cao nhất ở pH 6, cũng là pH được chọn sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo. Về nguyên nhân, trong môi trường acid, MB tồn tại dạng cation, nên sẽ bị hấp phụ cạnh tranh với ion H^+ , nồng độ H^+ càng nhỏ (pH tăng) thì khả năng cạnh tranh của H^+ giảm nên khả năng hấp phụ của MB tăng; khi trong môi trường base, ion Cl^- trong MB bị trao đổi với ion OH^- , khi hàm lượng OH^- càng tăng (pH càng tăng), trao đổi càng mạnh, MB bị trung hòa điện tích tăng nên hấp phụ giảm. Tuy nhiên dễ nhận thấy ảnh hưởng này yếu hơn ảnh hưởng cạnh tranh của H^+ nên khả năng bị hấp phụ của MB trong vùng môi trường base mạnh hơn trong vùng môi trường acid. Trong các nghiên cứu hấp phụ MB tiếp theo sẽ được tiến hành ở pH dung dịch bằng 6. Với ion Ni (II), khi pH tăng, hiệu suất hấp phụ tăng, điều này cũng được giải thích do ảnh hưởng cạnh tranh của hấp phụ ion H^+ lên bề mặt vật liệu, làm tăng điện tích dương bề mặt khi pH càng nhỏ, làm giảm khả năng hấp phụ ion dương Ni^{2+} . Trong các nghiên cứu hấp phụ ion Ni (II) tiếp theo sẽ được tiến hành ở pH dung dịch bằng 7.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu

Dung dịch MB 20 mg/L, pH 6 và dung dịch ion Ni (II) 20 mg/L pH 7 được hấp phụ bằng mẫu H22KOH ở các nồng độ khác nhau (0,5-1-2-3-5 g/L) được thực hiện ở nhiệt độ phòng, 180 phút. Kết quả thể hiện trên Hình 3.

Nói chung, khi nồng độ vật liệu tăng, hiệu quả hấp phụ tăng. Kết quả này do khi nồng độ vật liệu tăng, diện tích bề mặt tăng, số vị trí có khả năng hấp phụ cũng tăng tương ứng. Tuy nhiên, ở nồng độ vật liệu 0,5 g/L hiệu suất hấp phụ MB đã đạt 91%, khi nồng độ vật liệu tăng thì hiệu quả hấp phụ tăng không nhiều, khi nồng độ H22KOH 5,0 g/L thì hiệu quả đạt 97,24%. Đối với hấp phụ ion Ni (II) thì hiệu quả hấp phụ tăng rõ rệt khi nồng độ vật liệu tăng: hiệu suất hấp phụ ở nồng độ 0,5 g/L chỉ đạt 64% tăng tới 93% ở nồng độ 5,0 g/L, tuy có chậm lại khi nồng độ H22KOH tăng từ 3,0 tới 5,0 g/L (90% tới 93%). Mặc dù MB và ion Ni(II) đều là ion dương ở điều kiện hấp phụ, MB có kích thước công kênh hơn nhưng hiệu quả hấp phụ lại cao hơn. Điều

này có thể giải thích do có tính tương thích giữa MB và than sinh học H22KOH. H22KOH có nguồn gốc từ bã chưng cất tinh dầu sả, mang cấu trúc của xenlulose, thành phần chính là C, ngoài ra trong cấu trúc H22KOH còn có một số liên kết đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ (đã chỉ ra trong phân tích phổ IR trong mục 3.1). Còn ion Ni (II) khó bị hấp phụ hơn chứng tỏ đặc trưng phân cực của bề mặt H22KOH không mạnh, mật độ nhóm chức phân cực trên bề mặt không cao. Trong các nghiên cứu tiếp theo, hấp phụ MB được thực hiện với vật liệu H22KOH 2 g/L, hấp phụ ion Ni (II) thực hiện bằng vật liệu H22KOH 5 g/L.



Hình 3. a) Ảnh hưởng của nồng độ H22KOH tới khả năng hấp phụ MB và ion Ni (II)
b) Cấu trúc phân tử MB

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian tới hấp phụ và nghiên cứu động học quá trình hấp phụ

Dung dịch MB 20 mg/L ở pH 6 và dung dịch ion Ni (II) 20 mg/L pH 7 được hấp phụ lần lượt bằng H22KOH 2,0 g/L và 5,0 g/L theo các khoảng thời gian khác nhau (5, 15, 30, 50, 80, 120, 180, 240 phút) ở nhiệt độ phòng. Các kết quả thực nghiệm được dùng nghiên cứu sự phù hợp theo các mô hình động học: động học khuếch tán, động học phản ứng bậc 1, động học phản ứng bậc 2, lần lượt theo các phương trình sau [13]:

$$q_t = k_{kt}t^{0.5} + C \quad (3)$$

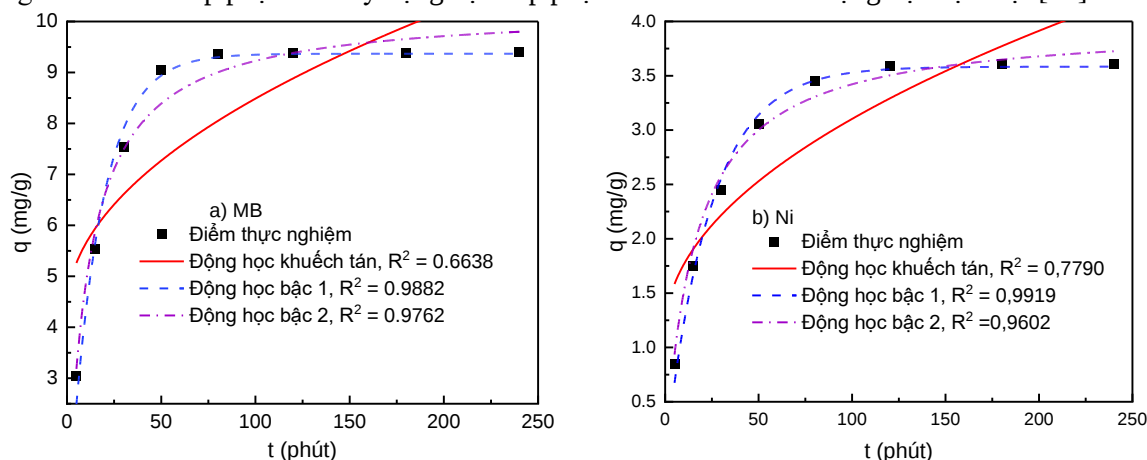
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2q_e^2t}{1+k_2q_e t} \quad (5)$$

Trong đó: k_{kt} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{phút}^{-0.5}$), k_1 (phút^{-1}) và k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$) lần lượt là hằng số tốc độ quá trình khuếch tán, hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 và hằng số tốc độ phản ứng bậc 2; q_t là dung lượng hấp phụ tại thời gian hấp phụ t ; C là một tham số trong phương trình động học khuếch tán. Kết quả thể hiện ở hình 4.

Với MB, dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong 50 phút đầu hấp phụ, sau đó dung lượng hấp phụ tăng không đáng kể khi kéo dài tới 240 phút. Điều này cho thấy, H22KOH hấp phụ MB nhanh chóng đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng 50 phút. Sự hấp phụ ion NI (II) xảy ra chậm hơn, dung lượng hấp phụ nhỏ hơn và tăng dần khi thời gian hấp phụ kéo dài tới 120 phút và tăng không đáng kể khi kéo dài thời gian hấp phụ tới 240 phút. Xét sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm và mô phỏng theo các phương trình động học cho thấy: quá trình khuếch tán có R^2 nhỏ nhất, cho thấy sự kém phù hợp nhất, cũng cho thấy quá trình khuếch tán xảy ra nhanh hơn quá trình tương tác giữa H22KOH và chất bị hấp phụ. Mô hình động học bậc 2 có R^2 khá lớn, 0,960 và 0,976; tuy nhiên vẫn thấp hơn R^2 của phương trình động học bậc một. Kết quả này cho thấy, quá trình hấp phụ MB và ion Ni (II) trên bề mặt H22KOH tuân theo mô hình động học bậc một,

tốc độ quá trình hấp phụ chủ yếu phụ thuộc với bậc nhất nồng độ chất bị hấp phụ. Rất ít các nghiên cứu về hấp phụ cho thấy động học hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc một [14].



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tới dung lượng hấp phụ và xử lý toán học các dữ liệu thực nghiệm theo các mô hình động học khác nhau

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ và nghiên cứu lý thuyết hấp phụ

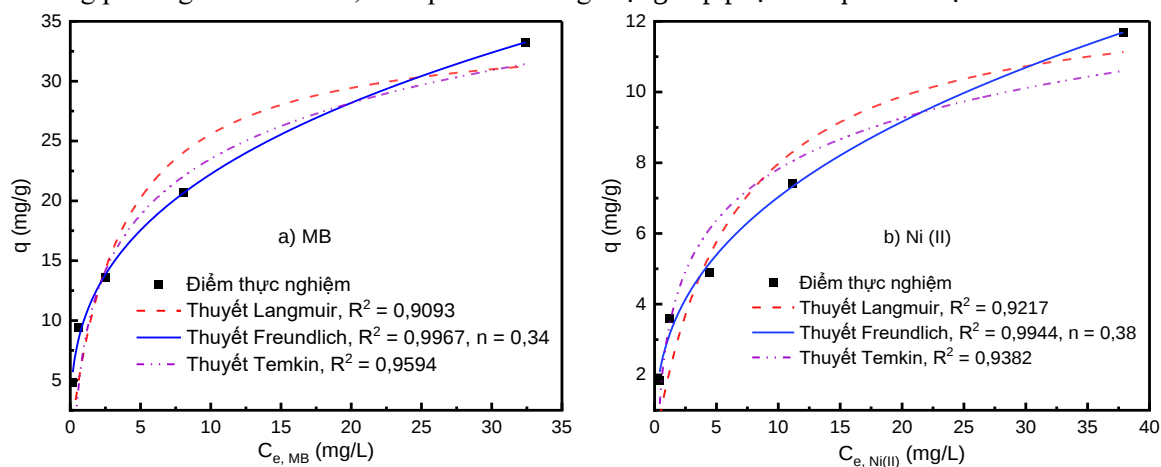
Dung dịch MB các nồng độ 10, 20, 30, 50, 100 mg/L pH 6 được hấp phụ bởi H22KOH 2 g/L; các dung dịch Ni (II) nồng độ tương tự ở pH 7 được hấp phụ bởi H22KOH 5,0 g/L (Ni (II)); các thí nghiệm hấp phụ tiến hành ở 25°C, thời gian 180 phút. Kết quả thực nghiệm được dùng nghiên cứu sự phù hợp theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich và Temkin, lần lượt theo các phương trình sau [13]:

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

$$q_e = K_F C_e^n \quad (7)$$

$$q_e = B \ln(K_T \cdot C_e) \quad (8)$$

Trong đó: q_e và q_m là dung lượng hấp phụ cân bằng và dung lượng hấp phụ đơn lớp tối đa (mg/g); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng hấp phụ; K_L (L/mg), K_F (L/mg) và K_T (L/mg) lần lượt là hằng số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin; n là một hằng số trong phương trình Freundlich, liên quan đến tính đồng nhất hay kém đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ, sự hấp phụ thuận lợi khi $0 < n < 1$; B là một hằng số trong phương trình Temkin, liên quan đến năng lượng hấp phụ. Kết quả thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ tới dung lượng hấp phụ được nghiên cứu theo các thuyết hấp phụ khác nhau

Nói chung, khi nồng độ chất bị hấp phụ tăng, dung lượng hấp phụ tăng, dung lượng hấp phụ cực đại trong vùng nồng độ nghiên cứu (10-100 mg/L) của MB đạt 32,43 mg/g còn ion Ni (II) đạt 11,69 mg/g. Mức độ phù hợp giữa kết quả thực nghiệm với các mô hình thể hiện qua độ tương quan R^2 cho thấy, sự hấp phụ MB hay ion Ni (II) của H22KOH đều tuân theo thuyết Freundlich với $n = 0,34$ và $0,38$ cho thấy sự hấp phụ thuận lợi. Điều này cho thấy MB hay ion Ni(II) đều hấp phụ đa lớp trên bề mặt H22KOH, bề mặt H22KOH có tính đồng nhất, và bản chất tương tác giữa MB hay ion Ni (II) với bề mặt H22KOH là tương tác kiểu vật lý. Một số nghiên cứu dùng than sinh học thủy nhiệt làm vật liệu hấp phụ cũng tuân theo mô hình Freundlich [15]. So với than vật liệu tương ứng trong nghiên cứu [10], nhiệt độ thủy nhiệt đã giảm xuống 20 độ, tổng thời gian chế tạo mẫu giảm do không phải ngâm kiềm 1 ngày và chỉ một lần rửa mẫu đến trung tính, vật liệu chế tạo được vẫn mang đầy đủ các đặc trưng của than sinh học và có khả năng hấp phụ tốt cả thuốc nhuộm MB và ion kim loại nặng Ni (II).

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, than sinh học sả đã được điều chế từ bã chung cất tinh dầu sả bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch KOH 5M ở 220°C 6 h. Vật liệu có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng 13,37 m²/g. Than có khả năng hấp phụ cả thuốc nhuộm MB và ion kim loại nặng Ni (II) nhưng hấp phụ MB nhanh hơn và tốt hơn, yêu cầu hàm lượng than ít hơn ở cùng nồng độ MB và ion Ni (II). MB bị hấp phụ tối ưu ở pH 6 còn ion Ni (II) ở pH 7. Dung lượng hấp phụ cao nhất đạt được trong hấp phụ MB và ion Ni (II) lần lượt là 32,43 mg/g và 11,69 mg/g. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ MB là 50 phút còn với ion Ni (II) là 120 phút. Quá trình hấp phụ tuân theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và mô hình động học giả phản ứng bậc một. Cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý. Các kết quả này cho thấy, than sinh học thủy nhiệt bã chung cất tinh dầu sả trong môi trường kiềm có tiềm năng hấp phụ cả các chất ô nhiễm hữu cơ lẫn ion kim loại nặng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] L.T. Truong, "The role of the state economy in building an independent and self-reliant economy associated with international integration - from the perspective of the textile, garment and footwear industry," *Communist Review*, March 7, 2023. [Online]. Available: <https://www.tapchiconsan.org.vn/web/guest/kinh-te/-/2018/827127/vai-tro-cua-kinh-te-nha-nuoc-trong-xay-dung-nen-kinh-te-doc-lap%2C-tu-chu-gan-voi-hoi-nhap-quoc-te---tu-goc-nhin-cua-nganh-det-may%2C-da-giay.aspx>. [Accessed Jan. 12, 2024].
- [2] H. Halehoto, T. Gong, and H. Memon, "Current status and research trends of textile wastewater treatments- A bibliometric-based study," *Front. Environ. Sci.*, vol. 10, 2022, Art. no. 1042256, doi: 10.3389/fenvs.2022.1042256.
- [3] W. U. Khan, S. Ahmed, Y. Dhoble, and S. Madhav, "A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 100, 2023, Art. no. 100829, doi: 10.1016/j.jics.2022.100829.
- [4] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A. H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, and L. A. Shah, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water*, vol. 14, no. 2, 2022, Art. no. 242, doi: 10.3390/w14020242.
- [5] E. Denkhaus and K. Salnikow, "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity," *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, vol. 42, no. 1, pp. 35-56, 2002, doi: 10.1016/S1040-8428(01)00214-1.
- [6] T. H. Tran, A. H. Le, T. H. Pham, D. T. Nguyen, S. W. Chang, W. J. Chung, and D. D. Nguyen, "Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste", *Science of the Total Environment*, vol. 725, 2020, Art. no. 138325, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.1383257.
- [7] F. Dhaouadi, L. Sellaoui, L. E. Hernandez-Hernandez, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Avila, H. A. Gonzalez-Ponce, S. Taamalli, F. Louis, and A. B. Lamine, "Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced

- statistical physics modeling,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 419, 2021, Art. no. 129472, doi: 10.1016/j.cej.2021.129472.
- [8] A. A. Azzaz, B. Khiari, S. Jellali, C. M. Ghimbeu, and M. Jeguirim, “Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 127, 2020, Art. no. 109882, doi: 10.1016/j.rser.2020.109882.
- [9] KAG Vietnam, “Growing lemongrass and distilling lemongrass essential oil using new technology help people develop economically,” *maythucphamkag.com*, June 13, 2020. [Online]. Available: <https://maythucphamkag.com/trong-sa-chung-cat-tinh-dau-sa-cong-nghe-moi-phat-trien-kinh-te>. [Accessed Jan. 12, 2024].
- [10] T. T. Truong and T. L. T. Luong, “Characterization and amoxicillin adsorption of KOH modified hydrochar from distilled waste of lemongrass,” *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 228, no. 14, pp. 114 – 122, 2023, doi: 10.34238/tnu-jst.8740.
- [11] Z. Ding, L. Zhang, H. Mo, Y. Chen, and X. Hu, “Microwave-assisted catalytic hydrothermal carbonization of *Laminaria japonica* for hydrochars catalyzed and activated by potassium compounds,” *Bioresource Technology*, vol. 341, 2021, Art. no. 125835, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125835.
- [12] W. Tu, Y. Liu, Z. Xie, M. Chen, L. Ma, G. Du, and M. Zhu, “A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 593, pp. 390–407, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.02.133.
- [13] A. I. Adeogun, O. A. Osideko, M. A. Idowu, V. Shappur, O. A. Akinloye, and B. R. Babu, “Chitosan supported CoFe_2O_4 for the removal of anthraquinone dyes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, 2020, Art. no. 795, doi: 10.1007/s42452-020-2552-3.
- [14] E. D. Revellame, D. L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, and M. E. Zappi, “Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review,” *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 1, 2020, Art. no. 100032, doi: 10.1016/j.clet.2020.100032.
- [15] S. Kohzadi, N. Marzban, Y. Zandsalimi, K. Godini, N. Amini, S. H. Puttaiah, S. Lee, S. Zandi, R. Ebrahimi, and A. Maleki, “Machine learning-based modeling of malachite green adsorption on hydrochar derived from hydrothermal fulvification of wheat straw,” *Heliyon*, vol. 9, 2023, Art. no. e21258, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21258.