

STUDY ON THE EFFECTIVE REMOVAL AMMONIUM FROM WATER OF H₂O₂ MODIFIED - BIOCHAR FROM COFFEE HUSK

Nguyen Thanh Nam, Nguyen Thi Phuong Anh, Nguyen Thi Ngoc Anh,
Pham Thuy Hong, Do Thuy Tien, Nguyen Thi Huyen*
Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 01/4/2024	Biochar modification with chemical agents is a recently applied method to increase the adsorption capacity of materials. In this study, hydrogen peroxide (H ₂ O ₂), a strong oxidant, was used as a biochar - modifying agent from coffee husk. Scanning electron microscope (SEM) result shows that the obtained material has a smooth and porous structure. Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) revealed that the characteristic functional groups on the surface of the material include: hydroxyl groups (O-H), carbonyl groups (C=O) and carboxyl groups (-COOH). Research on the ammonium adsorption process shows that the optimal conditions for the adsorption of the material are: pH = 7, material content of 6 g/L, adsorption time is 20 minutes, initial ammonium concentration is 5mg/L. The highest adsorption capacity according to the Langmuir isotherm model of this material is $q_m = 12.74$ mg/g. When treating ammonium in domestic wastewater, the material has an absorption efficiency of 69.43%. These results indicate that H ₂ O ₂ modified - biochar from coffee husk could be a promising material in treating ammonium in water.
Revised: 10/6/2024	
Published: 11/6/2024	
KEYWORDS	
H ₂ O ₂	
Ammonium	
Adsorption	
Biochar	
Waste water	

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ AMMONIUM TRONG NƯỚC BẰNG THAN SINH HỌC TỪ VỎ CÀ PHÊ BIẾN TÍNH BẰNG H₂O₂

Nguyễn Thanh Nam, Nguyễn Thị Phương Anh, Nguyễn Thị Ngọc Ánh,
Phạm Thúy Hồng, Đỗ Thủy Tiên, Nguyễn Thị Huyền*
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 01/4/2024	Biến tính than sinh học bằng các tác nhân hóa học là phương pháp phổ biến được ứng dụng gần đây để tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Trong nghiên cứu này, hydrogen peroxide (H ₂ O ₂), một chất oxy hóa mạnh được sử dụng làm tác nhân biến tính cho than sinh học từ vỏ cà phê. Kết quả chụp hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc mịn và xốp. Đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho thấy các nhóm chức đặc trưng trên bề mặt của vật liệu gồm các nhóm: hydroxyl (O-H), carbonyl (C=O) và carboxyl (-COOH). Nghiên cứu quá trình hấp phụ ammonium cho thấy điều kiện tối ưu cho việc hấp phụ của vật liệu là: pH = 7, hàm lượng của vật liệu hấp phụ là 6 g/L, thời gian hấp phụ là 20 phút, nồng độ ammonium ban đầu là 5 mg/L. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir là $q_m = 12,74$ mg/g. Ứng dụng ban đầu để xử lý ammonium trong nước thải sinh hoạt cho thấy than biến tính có khả năng xử lý ammonium khá cao với hiệu suất là 69,43 %. Các kết quả này chỉ ra rằng thấy vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H ₂ O ₂ có tiềm năng trong xử lý ammonium trong môi trường nước.
Ngày hoàn thiện: 10/6/2024	
Ngày đăng: 11/6/2024	
TỪ KHÓA	
H ₂ O ₂	
Ammonium	
Hấp phụ	
Than sinh học	
Nước thải	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10005>

* Corresponding author. Email: nguyenthienhuyen@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Ngày nay, cùng với sự phát triển của quá trình công nghiệp hóa, quá trình đô thị hoá và bùng nổ dân số đã làm cho nguồn nước tự nhiên ngày càng ô nhiễm. Sự có mặt của các hợp chất chứa nitrogen ở dạng ammonium (NH_4^+) là một trong những tác nhân góp phần gây ô nhiễm nước mặt và nước ngầm nghiêm trọng [1]. Ammonium chủ yếu được thải ra từ hoạt động nông nghiệp, nước thải đô thị và công nghiệp [1], [2]. Ammonium gây ra nguy cơ ô nhiễm cho các vùng nước bằng cách đẩy nhanh quá trình phú dưỡng của hồ và sông và gây độc cho các sinh vật thủy sinh [3]. Do vậy, việc xử lý loại bỏ ammonium ra khỏi nguồn nước là hết sức cần thiết và nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học [1] – [7].

Để có thể loại bỏ ammonium khỏi nước người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp [8] – [10] như: trao đổi ion, làm thoáng, phương pháp sinh học, điện hóa, hấp phụ... Trong đó, phương pháp hấp phụ sử dụng chất hấp phụ sinh học với chi phí thấp được coi là kỹ thuật đơn giản, nhanh chóng và hiệu quả [1]. Gần đây, than sinh học (biochar) là chất hấp phụ tiềm năng được sử dụng để loại bỏ ammonium khỏi dung dịch nước [1], [2], [10]. Ngoài ra, than sinh học sau khi hấp phụ ammonium có thể được tái sử dụng làm phân bón hữu cơ để cải tạo đất, bổ sung nguồn nitrogen cho cây trồng [11]. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ ammonium của than sinh học thô còn hạn chế nên việc biến tính than sinh học sẽ mang lại hiệu quả hơn trong việc loại bỏ ammonium ra khỏi dung dịch nước.

Để nâng cao khả năng hấp phụ ammonium của than sinh học, một số biện pháp đã được sử dụng như: pha tạp oxide kim loại/kim loại, xử lý bằng kiềm, acid hoặc chất oxy hóa [2], [6], [7], [12]. Vũ Thị Mai và cộng sự đã công bố kết quả về than sinh học có nguồn gốc từ lõi ngô biến tính với HNO_3 và $NaOH$ cho thấy khả năng hấp phụ ammonium cao nhất là 22,6 mg/g [6]. Wang cùng cộng sự nhận thấy rằng việc thêm $FeCl_3-HCl$ vào than sinh học đã làm tăng khả năng hấp phụ ammonium lên 14% do diện tích bề mặt riêng và các nhóm chức tăng lên ($-OH$ và $O-C=O$) [13]. Từ rơm lúa mì, Yang và cộng sự đã chế tạo than sinh học biến tính bằng $NaOH$ có khả năng hấp phụ ammonium cao nhất là 8,93 mg/g [2]. Gần đây, than sinh học từ các phụ phẩm nông nghiệp được xử lý bằng hydrogen peroxide (H_2O_2) đã thu hút được nhiều sự quan tâm nhờ khả năng làm giàu các nhóm chức bề mặt chứa oxygen (O) được cho là góp phần quan trọng trong việc nâng cao khả năng hấp phụ của vật liệu [14], [15]. Hơn nữa, H_2O_2 được chọn để biến tính chất hấp phụ là do nó là chất oxy hóa mạnh, khá rẻ và không độc hại. Đặc biệt, lượng H_2O_2 còn sót lại trên bề mặt vật liệu có thể tự phân hủy thành các sản phẩm sạch là O_2 và H_2O [7], [16]. Như vậy có thể thấy than sinh học biến tính bằng H_2O_2 là vật liệu tiềm năng trong việc xử lý ammonium cho hiệu quả tốt, thân thiện với môi trường.

Vỏ cà phê là nguồn phụ phẩm nông nghiệp lớn ở Việt Nam. Gần đây, trên địa bàn tỉnh Đắk Lắk than sinh học từ vỏ quả cà phê đang được sử dụng phổ biến làm chất cải tạo đất (bón trực tiếp cho cây với tỷ lệ sử dụng từ 10-25%) hoặc dùng than sinh học từ vỏ quả cà phê phối trộn thêm phân gia súc, chế phẩm vi sinh để ủ phân hữu cơ [17]. Tuy nhiên, việc làm phân hữu cơ chỉ sử dụng một phần nhỏ lượng vỏ quả cà phê có sẵn và đây không phải là ứng dụng mang lại hiệu quả kinh tế cao. Với thành phần chính là xenluloza, lignin [18] thì vỏ quả cà phê rất phù hợp cho việc chế tạo than sinh học để xử lý ammonium trong môi trường nước, giảm thiểu việc thải bỏ chất thải ra môi trường cũng như tăng cường giá trị kinh tế [1], [3], [10]. Trong nghiên cứu này, than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 được tổng hợp và khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu này đã được nghiên cứu.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất chính để chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 bao gồm: hydro peroxide 30% (Aladdin, Trung Quốc), sodium hydroxide (Aladdin, Trung Quốc) và vỏ cà phê. Để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu cần thêm dung dịch ammonium chuẩn được pha từ

muối ammonium chloride (Merk) với nước cất, potassium sodium tartrate tetrahydrate ((Merk), thuốc thử Nessler (Merk) và nước cất.

Thiết bị: máy khuấy từ gia nhiệt IKA (Đức), tủ sấy, máy đo pH cầm tay CDC401 – HACH, máy quang phổ UV-Vis JASCO V770 (Nhật Bản), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800 (FE-SEM, Hitachi, Nhật Bản), máy đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier - FTIR (IMPAC 410 – Nicolet, Đức), cân phân tích Ohaus (Mỹ).

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

Vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học như sau: Đầu tiên, nung vỏ cà phê đã nghiền nhỏ trong lò nung ở nhiệt độ $400^\circ C$ trong thời gian 30 phút để tạo than carbon hóa [19]. Ngâm than vỏ cà phê trong dung dịch NaOH 0,25M tỉ lệ 20:80 (g/mL) ở nhiệt độ $80^\circ C$ trong thời gian 24 giờ để thúc đẩy quá trình carbon hóa vật liệu [20]. Rửa sạch hỗn hợp bằng nước cất cho đến môi trường trung tính rồi sấy khô ở nhiệt độ $70^\circ C$ với thời gian 24 giờ. Sau đó, trộn hỗn hợp tạo thành với H_2O_2 với tỉ lệ 1:40 (g/mL) [7], khuấy từ ở nhiệt độ phòng với tốc độ 120 vòng/ phút trong 12 giờ. Cuối cùng, rửa thành phẩm thu được bằng nước cất đến môi trường trung tính, sấy ở $70^\circ C$ trong 2 giờ, thu được các vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 .

2.3. Thực nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu

Tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu thông qua các yếu tố: pH (trong khoảng pH = 2÷9), thời gian hấp phụ (trong khoảng t = 2÷100 phút), hàm lượng chất hấp phụ (trong khoảng 2÷12 g/L) và nồng độ ammonium ban đầu (trong khoảng C = 5÷30 mg/L). Khảo sát yếu tố nào thì giá trị của yếu tố đó được điều chỉnh theo một thang, giá trị của các yếu tố khác cố định, nồng độ ammonium ban đầu trong nước nhân tạo là 20 mg/L. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy là 120 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, lắng, lọc và xác định ammonium ở bước sóng 534 nm, đường chuẩn $y = 7,7845x - 0,0081$ với $R^2 = 0,9995$. Dung lượng hấp phụ của vật liệu được xác định thông qua phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ của vật liệu được xác định thông qua phương trình (2). Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá.

$$q = \frac{(C_0 - C_{cl})V}{m} \quad (1) \quad H = \frac{(C_0 - C_{cl})}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g)

C_0 : nồng độ ammonium ban đầu (mg/L)

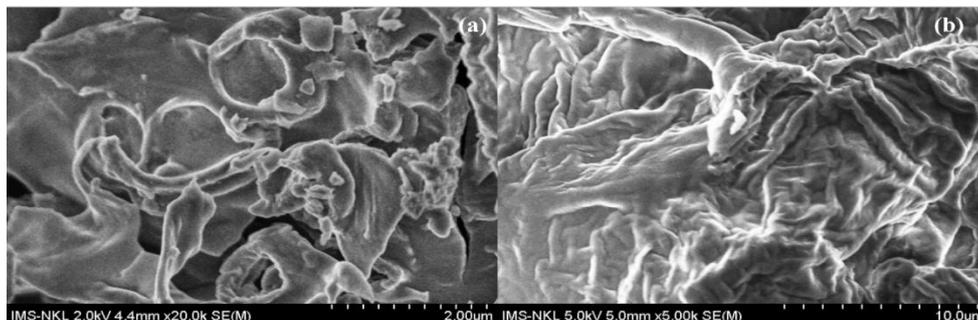
C_{cl} : nồng độ ammonium còn lại trong dung dịch thí nghiệm (mg/L)

m: khối lượng vật liệu hấp phụ

V: thể tích dung dịch (L)

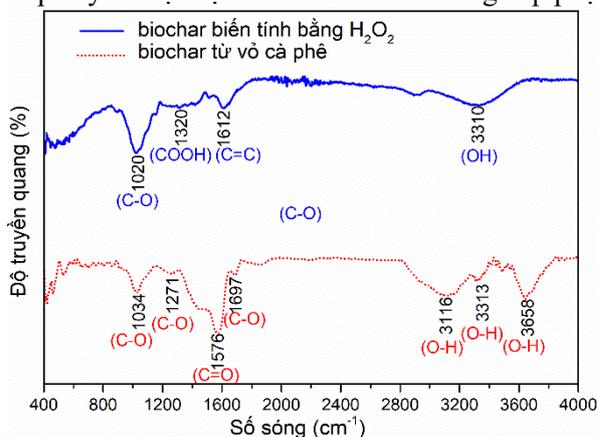
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm cấu trúc bề mặt của vật liệu

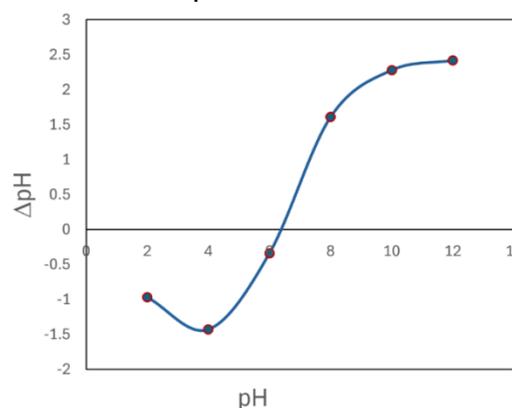


Hình 1. Hình ảnh SEM của than sinh học từ vỏ cà phê (a) và vật liệu than sinh học biến tính bằng H_2O_2 (b)

Hình 1 là hình ảnh SEM của than sinh học từ vỏ cà phê (a) và vật liệu than sinh học biến tính bằng H_2O_2 (b). Quan sát trên Hình 1.a cho thấy, hình thái bề mặt của than sinh học từ vỏ cà phê khi chưa được biến tính là không đều và không có cấu trúc xốp. Sau khi biến tính bằng H_2O_2 (Hình 1.b) thì bề mặt của vật liệu trở lên mịn và khá xốp với các lớp chồng lên nhau. Với bề mặt xốp này thì vật liệu biến tính có khả năng hấp phụ ammonium với hiệu suất cao hơn.



Hình 2. Phổ hồng ngoại (FTIR) của vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê trước và sau khi biến tính bằng H_2O_2



Hình 3. Điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu

Hình 2 biểu diễn kết quả phổ FTIR của than sinh học từ vỏ cà phê trước và sau khi biến tính bằng H_2O_2 được đo trong khoảng 400 đến 4000 cm^{-1} . Có thể thấy, phổ FTIR của than sinh học từ vỏ cà phê có sự dịch chuyển đỉnh của các nhóm chức sau khi biến tính. Quan sát trên Hình 2 cho thấy, các nhóm O-H (tại đỉnh 3116 - 3658 cm^{-1}) và C=O (tại đỉnh 1576 cm^{-1}) xuất hiện trên vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê. Các nhóm O-H và C=O cũng xuất hiện trên vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê sau khi biến tính bằng H_2O_2 (tại đỉnh 3320 cm^{-1} và 1620 cm^{-1} tương ứng) với cường độ nhỏ hơn. Kết quả này cũng khá phù hợp với kết quả nghiên cứu của Yang và cộng sự về than sinh học từ rơm lúa mì (2023) [2]. Bên cạnh đó, việc biến tính vật liệu dẫn đến sự xuất hiện của nhóm -COOH trên bề mặt vật liệu tại đỉnh 1320 cm^{-1} tương tự như kết quả nghiên cứu về than sinh học từ vỏ cà phê của Puari và cộng sự (2023) [1].

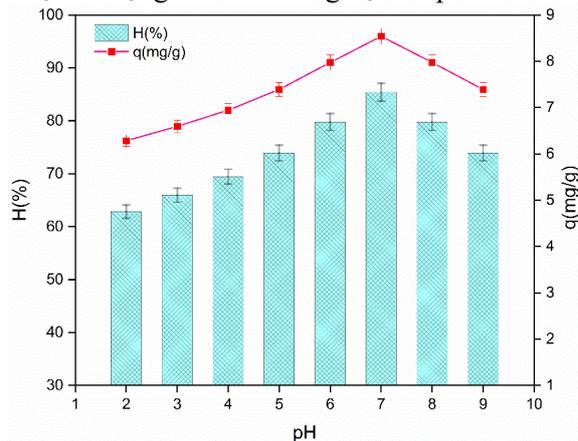
pH_{PZC} (điểm tích điện bằng 0) là giá trị pH của dung dịch trong đó bề mặt của vật liệu có điện tích thực bằng 0. Nếu giá trị pH của dung dịch (pH_s) cao hơn so với giá trị của pH_{PZC} , điện tích bề mặt của vật liệu mang giá trị âm nên khả năng hấp phụ các cation tốt hơn hấp phụ các anion. Ngược lại, khi giá trị của pH_s là nhỏ hơn giá trị pH_{PZC} thì bề mặt của vật liệu tích điện dương, khả năng hấp phụ các anion tốt hơn hấp phụ các cation. pH_{PZC} được xác định từ điểm giao của đường cong ΔpH với trục hoành [21]. Bằng cách sử dụng phương pháp này, giá trị pH_{PZC} của vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 được là 6,34 (quan sát trên Hình 3). Vì vậy, bề mặt của vật liệu cũng có tính acid yếu. Đây chính là cơ sở để xác định giá trị pH tối ưu đối với quá trình hấp phụ ammonium trong nước của vật liệu chế tạo được.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu than sinh học biến tính bằng H_2O_2

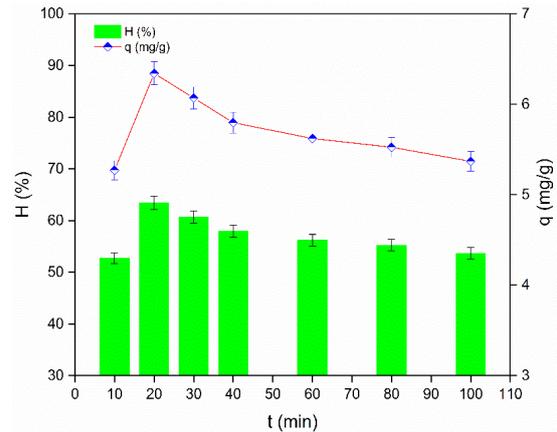
3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu được tiến hành ở các điều kiện: hàm lượng của vật liệu hấp phụ là 6 g/L, nồng độ ban đầu của NH_4^+ là 20 mg/L, thời gian hấp phụ 20 phút và kết quả được trình bày trên Hình 4. Có thể thấy trong khoảng pH thay đổi từ 2÷7 thì khả năng hấp phụ ammonium tăng, đạt cực đại tại pH = 7 (dung lượng hấp phụ $q = 8,54$ mg/g tương ứng với hiệu suất $H = 85,4\%$) và sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng pH từ 8÷9. Điều này có thể được giải thích như sau: khi pH thấp hơn giá trị pH_{PZC}

là 6,34 (Hình 3), bề mặt vật liệu mang điện tích dương (do các nhóm $-COOH$ trên bề mặt vật liệu lúc này tồn tại chủ yếu ở dạng H^+). Hơn nữa, trong môi trường acid ($pH < 7$), hầu hết ion ammonium ($pK_a = 9,24$) tồn tại chủ yếu ở dạng ion NH_4^+ , hiệu suất hấp phụ thấp là do có sự cạnh tranh mạnh mẽ của ion H^+ và ion NH_4^+ trong dung dịch [10]. Ngược lại, khi pH của dung dịch lớn hơn pH_{PZC} , bề mặt vật liệu mang điện tích âm, nồng độ ion H^+ càng giảm và các nhóm COO^- trên bề mặt vật liệu càng tăng dần đến hiệu suất hấp phụ tăng theo, dung lượng hấp phụ ammonium cao nhất ở $pH = 7$. Hiện tượng giảm hiệu suất hấp phụ khi $pH > 7$, dung dịch có môi trường base do một phần NH_4^+ bị chuyển sang dạng NH_3 , khả năng tương tác giữa NH_4^+ và bề mặt vật liệu hấp phụ kém đi làm giảm hiệu suất cũng như dung lượng hấp phụ. Do vậy, $pH = 7$ được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu

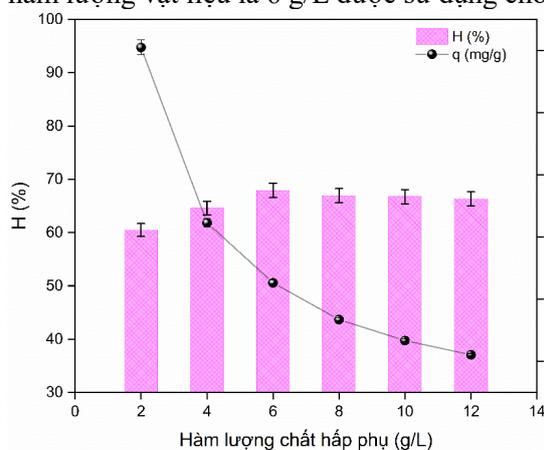
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Hình 5 biểu diễn khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu với điều kiện thực nghiệm: $pH = 7$, hàm lượng của vật liệu hấp phụ là 6 g/L , nồng độ ban đầu của NH_4^+ là 20 mg/L , thời gian hấp phụ thay đổi từ $10 \div 100$ phút. Có thể thấy thời gian có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu. Với thời gian trong khoảng $10 \div 20$ phút, khả năng hấp phụ ammonium tăng tương đối nhanh (dung lượng hấp phụ tăng từ $5,27 \div 6,34 \text{ mg/g}$ tương ứng với hiệu suất tăng từ $52,7 \div 63,4\%$) và có xu hướng dần ổn định trong khoảng thời gian từ $30 \div 100$ phút. Theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt, đối với các phân tử chất bị hấp phụ khi hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể giải hấp ngược trở lại, điều này phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ban đầu, khi thời gian hấp phụ ngắn, lượng ammonium chỉ được hấp phụ một phần lên trên bề mặt vật liệu nên khi tăng thời gian hấp phụ thì khả năng hấp phụ tăng. Khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ thì lượng ammonium bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt vật liệu càng tăng lên, đồng thời, tốc độ di chuyển ngược lại vào trong nước cũng tăng nên hiệu suất hấp phụ ammonium hầu như không tăng và dần đạt đến trạng thái cân bằng. Từ kết quả thu được trên Hình 5 cho thấy, đối với vật liệu này, thời gian hấp phụ tối ưu là 20 phút và thời gian này được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

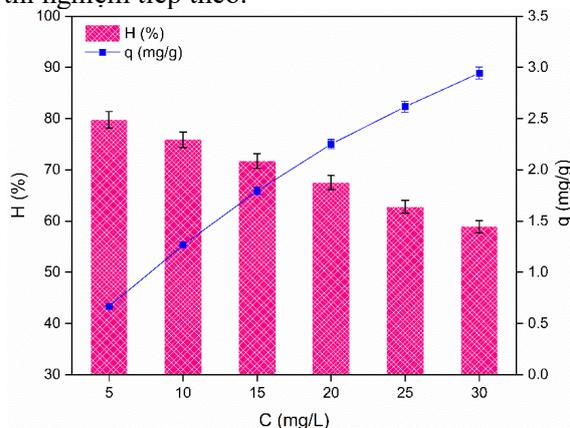
3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ

Hình 6 trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu chế tạo được đến khả năng hấp phụ ammonium ở điều kiện: $pH = 7$, nồng độ ban đầu của NH_4^+ là 20 mg/L , thời gian hấp phụ là 20 phút. Kết quả cho thấy khi hàm lượng vật liệu tăng thì hiệu suất hấp phụ có xu hướng tăng do tăng số lượng tâm hấp phụ. Cụ thể, khi tăng khối lượng vật liệu từ $2 \div 6 \text{ g/L}$ thì hiệu suất hấp phụ tăng tương ứng từ $60,5 \div 67,9 \%$. Hiệu suất hấp phụ có xu hướng dần ổn định

khí tăng hàm lượng vật liệu tăng từ 8÷12 g/L, tuy nhiên dung lượng hấp phụ giảm mạnh. Vì vậy, hàm lượng vật liệu là 6 g/L được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



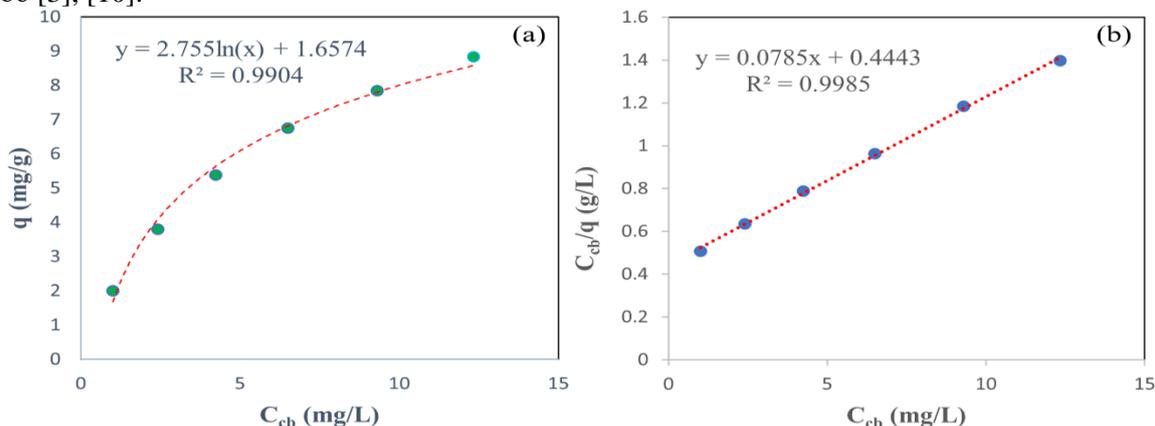
Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ ammonium ban đầu đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ammonium ban đầu

Hình 7 là kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ammonium ban đầu đến khả năng hấp phụ của vật liệu được tiến hành với điều kiện: pH = 7, hàm lượng của vật liệu hấp phụ là 6 g/L, thời gian hấp phụ là 20 phút. Có thể thấy, hiệu suất hấp phụ càng giảm và dung lượng hấp phụ càng tăng khi nồng độ ammonium ban đầu tăng. Điều này có thể giải thích như sau: khi nồng độ ammonium còn thấp các tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu vẫn chưa được lấp đầy bởi ammonium nên khả năng hấp phụ cao. Tuy nhiên, đến một thời điểm nào đó, khi các tâm hấp phụ trên đã được lấp đầy bởi ammonium thì khả năng hấp phụ của vật liệu sẽ giảm nhanh, bề mặt vật liệu trở nên bão hòa bởi ammonium. Kết quả này là khá phù hợp với các công trình đã được công bố [3], [10].



Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu (a) và Sự phụ thuộc C_{cb}/q vào C_{cb} (b) đối với ammonium

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir cho quá trình hấp phụ ammonium của vật liệu được biểu diễn trên Hình 8.1a theo phương trình:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1 \cdot C_{cb}}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \tag{3}$$

trong đó: C_{cb} là nồng độ ammonium tại thời điểm cân bằng (mg/L); q là dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); q_m : dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu (mg/g); b là hằng số Langmuir.

Từ kết quả trên Hình 8b có thể xác định được phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị tỉ số C_{cb}/q vào C_{cb} đối với ammonium là $y = 0,0785x + 0,4443$ với $R^2 = 0,9985$, hệ số góc là 0,0785. Như vậy, vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 có dung lượng hấp phụ cực đại được tính theo công thức: $q_m = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,0785 = 12,74$ mg/g, hằng số Langmuir là $b = 0,1837$.

Vật liệu than biến tính bằng H_2O_2 có khả năng hấp phụ cao hơn khá nhiều so với than sinh học từ vỏ cà phê ($q_m = 1,61$ mg/g) [10]. Ngoài ra, khi so sánh với các vật liệu biến tính tương tự thì vật liệu này cũng có khả năng hấp phụ ammonium cao hơn như: vật liệu than sinh học từ rơm lúa mì biến tính bằng NaOH ($q_m = 8,93$ mg/g) [2], than sinh học từ rơm rạ biến tính bằng $FeCl_3/KOH$ ($q_m = 10,77$ mg/g) [22]. Từ đó có thể thấy, vật liệu này có tiềm năng ứng dụng tốt cho việc xử lý ammonium trong nước.

Để đánh giá khả năng hấp phụ ammonium trong thực tế, chúng tôi đã sử dụng vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 để thử nghiệm hấp phụ ammonium trong nước thải sinh hoạt ở các điều kiện tối ưu trên. Mẫu nước thải sinh hoạt được lấy tại hồ ga nhà ông Vũ Văn Thành (thôn Yên Nội, xã Đông Quang, huyện Quốc Oai, Hà Nội) ngày 25/02/2024 với các thông số ban đầu: nồng độ ammonium là 6,88 mg/L và pH = 12,3. Kết quả cho thấy, với nồng độ amoni ban đầu trong nước thải là 6,88 mg/L (pH của nước thải đã được điều chỉnh về 7) thì hiệu suất xử lý ammonium của vật liệu đạt 69,43%. Với hiệu suất này, nồng độ ammonium trong nước thải còn lại là 2,1 mg/L, nằm trong giới hạn cho phép của QCVN 14:2008/BTNMT (cột A) – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải sinh hoạt. Như vậy, với kết quả này có thể thấy, vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 có khả năng ứng dụng cho việc xử lý ammonium trong nước thải sinh hoạt nói riêng và trong nước nhiễm ammonium nói chung.

4. Kết luận

Bằng việc sử dụng H_2O_2 , chúng tôi đã chế tạo được vật liệu than sinh học biến tính từ vỏ cà phê cho cấu trúc bề mặt đã thay đổi so với than sinh học ban đầu. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonium của vật liệu như: pH, thời gian hấp phụ, nồng độ ammonium ban đầu, khối lượng vật liệu hấp phụ. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ ammonium của vật liệu là: pH = 7, hàm lượng vật liệu là 6 g/L, thời gian hấp phụ là 20 phút. Dung lượng hấp phụ ammonium cực đại của vật liệu ở điều kiện tối ưu trên là 12,74 mg/g. Thử nghiệm ban đầu sử dụng vật liệu để xử lý ammonium trong nước thải sinh hoạt cho thấy vật liệu có khả năng loại bỏ ammonium với hiệu suất là 69,43%. Các kết quả này cho thấy vật liệu than sinh học từ vỏ cà phê biến tính bằng H_2O_2 là vật liệu hấp phụ tiềm năng trong xử lý ammonium trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài mã số SV.2023.HPU2.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A.T. Puari, Rusnam, and N. R. Yanti, "Removal of Ammonium by Biochar Derived from Exhausted Coffee Husk (ECH) at Different Carbonisation Parameter," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 1182, pp. 1- 10, 2023, doi: 10.1088/1755-1315/1182/1/012037.
- [2] H. Yang, X. Li, Y. Wang, J. Wang, L. Yang, Z. Ma, J. Luo, X. Cui, B. Yan, and G. Chen, "Effective Removal of Ammonium from Aqueous Solution by Ball-Milled Biochar Modified with NaOH," *Processes, MDPI*, vol. 11, pp. 1–12, 2023, doi: 10.3390/pr11061671.
- [3] V. P. Nguyen, K. H. Nguyen, V. L. Le, and V. T. Le, "Evaluation of NH_4^+ Adsorption Capacity in Water of Coffee Husk-Derived Biochar at Different Pyrolysis Temperatures," *Int. J. Agron.*, vol. 2021, pp. 1- 10, 2021, doi: 10.1155/2021/1463814.
- [4] K. Tran, T. T. T. Tran, T. N. Nguyen, N. H. Nguyen, and T. T. Nguyen, "Air stripping for ammonia removal from landfill leachate in vietnam : effect of operation parameters," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 226, no. 06, pp. 73–81, 2021.

- [5] L. D. Tolesa, B. S. Gupta, and M. J. Lee, "Treatment of Coffee Husk with Ammonium-Based Ionic Liquids: Lignin Extraction, Degradation, and Characterization," *ACS Omega.*, vol. 3, pp. 10866–10876, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01447.
- [6] T. M. Vu, V. T. Trinh, D. P. Doan, H. T. Van, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, and H. H. Ngo, "Removing ammonium from water using modified corncob-biochar," *Sci. Total Environ.*, vol. 579, pp. 612–619, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.050.
- [7] L. H. Nguyen, X. H. Nguyen, N. D. K. Nguyen, H. T. Van, V. N. Thai, H. N. Le, V. D. Pham, N. A. Nguyen, T. P. Nguyen, and T. H. Nguyen, "H₂O₂ modified-hydrochar derived from paper waste sludge for enriched surface functional groups and promoted adsorption to ammonium," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 126, pp. 119–133, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.06.057.
- [8] R. Samy, N. Abdelmonem, I. Ismail, and A. Abdelghany, "Utilization of solid materials to remove ammonia from drinking water," *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 69, pp. 1–18, 2022, doi: 10.1186/s44147-022-00122-3.
- [9] S. Guida, C. Potter, B. Jefferson, and A. Soares, "Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process," *Sci. Rep.*, vol. 10, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-69348-6.
- [10] N. T. Vu and K. U. Do, "Insights into adsorption of ammonium by biochar derived from low temperature pyrolysis of coffee husk," *Biomass Convers. Biorefinery.*, vol. 13, pp. 2193–2205, 2023, doi: 10.1007/s13399-021-01337-9.
- [11] Y. Zhao, L. Huang, and Y. Chen, "Biochars derived from giant reed (*Arundo donax* L.) with different treatment: characterization and ammonium adsorption potential," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 25889–25898, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-0110-3.
- [12] S. Rungrodnimitchai and S. Hiranphinyophat, "The modification of charcoal for ammonia removal," *Key Eng. Mater.*, vol. 834, pp. 3–9, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.834.3.
- [13] S. Wang, S. Ai, C. Nzediegwu, J. H. Kwak, M. S. Islam, Y. Li, and S. X. Chang, "Carboxyl and hydroxyl groups enhance ammonium adsorption capacity of iron (III) chloride and hydrochloric acid modified biochars," *Bioresour. Technol.*, vol. 309, p. 123390, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123390.
- [14] A. Rehman and S. J. Park, "Environmental remediation by microporous carbon: An efficient contender for CO₂ and methylene blue adsorption," *J. CO₂ Util.*, vol. 34, pp. 656–667, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.08.015.
- [15] Y. Xia, T. Yang, N. Zhu, D. Li, Z. Chen, Q. Lang, Z. Liu, and W. Jiao, "Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 288, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121593.
- [16] M. D. Huff and J. W. Lee, "Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide," *J. Environ. Manage.*, vol. 165, pp. 17–21, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.08.046.
- [17] K. C. Ngo, T. T. Pham, N. P. Dang, H. T. Q. Phi, T. H. Nguyen, T. C. Ngo, and Q. T. Chu, "Greenhouse gas emissions in coffee production in Dak Lak," *Vietnam Environ. Adm. Mag.*, vol. 2, pp. 67–75, 2019.
- [18] A. D. Nguyen, T. D. Tran, and T. P. K. Vo, "Evaluation of Coffee Husk Compost for Improving Soil Fertility and Sustainable Coffee Production in Rural Central Highland of Vietnam," *Resour. Environ.*, vol. 3, pp. 77–82, 2013, doi: 10.5923/j.re.20130304.03.
- [19] T. T. Do, V. T. Tran, and K. C. Ngo, "Experimental results of adsorption of Ni (II) from wastewater using coffee husk based activated carbon," *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 126–132, 2018, doi: 10.15625/2525-2518/56/2c/13039.
- [20] L. H. Nguyen, H. T. Van, Q. T. Nguyen, T. H. Nguyen, T. B. L. Nguyen, V. Q. Nguyen, T. U. Bui, and H. S. Le, "Paper waste sludge derived-hydrochar modified by iron (III) chloride for effective removal of Cr(VI) from aqueous solution: Kinetic and isotherm studies," *J. Water Process Eng.*, vol. 39, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101877.
- [21] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, pp. 1–81, 2020, doi: 10.1016/j.cis.2019.102064.
- [22] S. Chandra, I. Medha, and J. Bhattacharya, "Potassium-iron rice straw biochar composite for sorption of nitrate, phosphate, and ammonium ions in soil for timely and controlled release," *Sci. Total Environ.*, vol. 712, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136337.