

ARSENATE REMOVAL FROM WATER USING RICE STRAW-DERIVED-BIOCHAR: A STUDY AT LOW SOLUTION CONCENTRATIONS

Phan Chi Tuong¹, Ho Thi Thanh Hien^{1*}, Lam Truc Thanh¹, Ho Phung Ngoc Thao¹,
 Nguyen Thanh Binh², Ly Thi Ngoc Tram¹

¹Faculty of Environment - Van Lang University - Ho Chi Minh City - Vietnam

²Institute of Aquatic Science and Technology - National Kaohsiung University of Science and Technology - Kaohsiung City - Taiwan

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	07/4/2023	This study assessed the removal of As(V) in aqueous solution at low concentrations using rice straw-derived-biochar. Biochar was produced from rice straw at 450°C in 2 hours, then modified with acid. The product was characterized and used for adsorption experiments in order to evaluate the influencing factors and kinetics of the adsorption process for As(V). The results showed that acid-modified rice straw-derived-biochar had good adsorption capacity in the pH range of 4 - 8. The adsorption process reached equilibrium after 24 hours. The pseudo-first-order kinetic model and the Freundlich isotherm adsorption model were suitable to describe the adsorption process of the biochar for As(V). The adsorption capacity at equilibrium achieved from the pseudo-first-order kinetic model was 0.050 mg/g at pH 3 and 0.033 mg/g at pH 7. The adsorption of As(V) was significantly affected by the presence of nitrate ions in aqueous solutions.
Revised:	25/5/2023	
Published:	25/5/2023	
KEYWORDS		
Adsorption		
Arsenate		
Rice straw-derived-biochar		
Acid-modified		
Water treatment		

XỬ LÝ ASEN (V) TRONG NƯỚC BẰNG THAN SINH HỌC ĐIỀU CHẾ TỪ RƠM RẠ: NGHIÊN CỨU Ở NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH THẤP

Phan Chí Tường¹, Hồ Thị Thanh Hiền^{1*}, Lâm Trúc Thanh¹,
 Hồ Phùng Ngọc Thảo¹, Nguyễn Thanh Bình², Lý Thị Ngọc Trâm¹

¹Khoa Môi trường - Trường Đại học Văn Lang - Thành phố Hồ Chí Minh - Việt Nam

²Viện Khoa học và Công nghệ Thủy sản - Đại học Khoa học và Công nghệ Quốc gia Cao Hùng - Thành phố Cao Hùng - Đài Loan

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	07/4/2023	Nghiên cứu này đánh giá khả năng xử lý As(V) trong nước ở nồng độ thấp sử dụng than sinh học điều chế từ rơm rạ. Than sinh học được điều chế ở 450°C trong 2 giờ và biến tính với acid. Sản phẩm than sinh học được đánh giá đặc tính và sử dụng cho các thí nghiệm hấp phụ nhằm đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ, đồng thời khảo sát động học quá trình hấp phụ As(V). Kết quả cho thấy than sinh học rơm rạ biến tính acid có khả năng hấp phụ tốt trong khoảng pH 4 – 8. Quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 24 giờ. Mô hình động học biểu kiến bậc 1 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ của than sinh học đối với As(V). Dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng tính toán theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 là 0,050 mg/g ở pH 3 và 0,033 mg/g ở pH 7. Quá trình hấp phụ As(V) bị ảnh hưởng đáng kể bởi ion nitrate cùng tồn tại trong dung dịch.
Ngày hoàn thiện:	25/5/2023	
Ngày đăng:	25/5/2023	
TỪ KHÓA		
Hấp phụ		
As(V)		
Than sinh học rơm rạ		
Biến tính acid		
Xử lý nước		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7693>

* Corresponding author. Email: hien.htt@vlu.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, ô nhiễm asen (As) trong môi trường nước đã thu hút sự chú ý toàn cầu do sự phong phú và tồn tại lâu dài của nó cũng như tác động tiêu cực đến sức khỏe con người khi bị phơi nhiễm. Ở Việt Nam, tại khu vực các tỉnh phía Bắc thuộc đồng bằng sông Hồng như Hà Nội, Vĩnh Phúc, Nam Định,... nồng độ As được phát hiện trên ngưỡng cho phép trong nước cấp sinh hoạt ($50 \mu\text{g/L}$), và có vị trí lên đến $800 \mu\text{g/L}$ [1]. Nồng độ As trong nước ngầm lên đến $1.000 \mu\text{g/L}$ tại nhiều khu vực nông thôn đồng bằng sông Cửu Long như huyện An Phú, Phú Tân và Thoại Sơn tỉnh An Giang, cao gấp 100 lần so với giới hạn As cực đại cho phép [2].

Xử lý As bằng phương pháp hấp phụ sử dụng than sinh học từ sinh khối đang thu hút sự quan tâm vì tính kinh tế, nguyên liệu phong phú và có sẵn, thân thiện với môi trường và hiệu quả xử lý tốt [3]. Tại các quốc gia sản xuất lúa gạo, sinh khối rơm rạ thường được đốt bỏ tại chỗ gây ô nhiễm môi trường không khí và các vấn đề sức khỏe liên quan [4]. Trong khi đây là nguồn sinh khối hữu ích nếu biết tận dụng tạo thành than sinh học.

Các nghiên cứu hấp phụ trước đây chủ yếu thực hiện với các nồng độ As(V) khá cao, dao động từ $1 - 250 \text{ mg/L}$ [5] – [7]. Trong khi đó, khoảng nồng độ As(V) xuất hiện trong tự nhiên lại dao động trong khoảng từ $5 - 115 \mu\text{g/L}$ [8], hoặc như trường hợp của Việt Nam kể trên. Xuất phát từ thực tế trên, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá các yếu tố ảnh hưởng và khảo sát động học quá trình hấp phụ của than sinh học điều chế từ rơm rạ đối với As(V) trong dung dịch nồng độ thấp.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Điều chế than sinh học

Rơm rạ lấy ở tỉnh Tiền Giang, được cắt thành những mẫu nhỏ có kích thước khoảng $4 - 5 \text{ cm}$, rửa sạch lại với nước khử khoáng và phơi khô tự nhiên. Nguyên liệu được cho vào niêu đất có nắp đậy và bọc trong giấy bạc để đảm bảo kín, nhiệt phân ở nhiệt độ 450°C trong 2 giờ [7] bằng tủ nung Nabertherm - Đức. Than sinh học (TSH) thu được từ quá trình nhiệt phân được giảm nhiệt độ trong tủ sấy, lấy ra và làm nguội trong bình hút ẩm, sau đó cho qua rây để loại bỏ tro nếu có và nghiền mịn bằng cối đá. Than sinh học mịn được rửa lại bằng nước khử khoáng để loại bỏ chất bẩn, sấy khô và làm nguội theo quy trình nêu trên, sau đó được trữ trong lọ thủy tinh để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. Than sinh học thô được ký hiệu là RB.

2.2. Biến tính than sinh học

Rơm rạ chứa hàm lượng kim loại kiềm và silic cao [4], gây nên tính kiềm của TSH, do đó TSH RB được xử lý bề mặt bằng dung dịch acid. 5g TSH RB được ngâm trong 200 mL dung dịch acid HCl 0,1M trong 24 giờ và khuấy đều bằng máy khuấy từ [9]. Than sinh học được thu hồi bằng thiết bị lọc chân không và rửa với nước khử khoáng đến khi pH ổn định ($5,7 - 5,8$), sau đó sấy khô và làm nguội. Than sinh học biến tính acid được ký hiệu là RBA.

2.3. Đặc tính than sinh học

Thành phần tương đối gồm độ ẩm, hàm lượng chất bay hơi, độ tro và hàm lượng carbon cố định của TSH RB được xác định theo phương pháp trọng lực [10]. Thành phần tuyệt đối của TSH RB và RBA gồm C, H, O, N, Ca, Mg, As được phân tích theo phương pháp của The International Biochar Initiative [11]. Diện tích bề mặt riêng của hai loại TSH được xác định bằng phương pháp đo BET trên thiết bị Quantachrome NovaWin. Giá trị pH của dung dịch lọc TSH RB và RBA được xác định theo The International Biochar Initiative [11]. Điểm điện tích không pH_{pzc} của TSH được xác định bằng phương pháp của Milonjić và cộng sự [12]. Hình thái bề mặt TSH được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (JSM-7800 Schottky FESEM, JEOL, USA).

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

2.4.1. Mô hình tổng quát

Mô hình thí nghiệm dạng mẻ được thực hiện ở nhiệt độ phòng ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), sử dụng erlen 250 mL chứa 100 mL dung dịch As(V) và 0,5 g TSH RBA, tương ứng 5 g TSH/L mẫu dung dịch (mẫu bị hấp phụ [13]). Dung dịch As(V) được pha chế từ Na_2HAsO_4 khan (Alpha Chemika); dung dịch HCl 0,1M và NaOH 1M (Merck) được sử dụng để hiệu chỉnh pH mẫu. Tốc độ lắc mẫu là 200 vòng/phút với máy lắc SK-O330-Pro. Sau thời gian hấp phụ, mẫu được lọc bằng bộ lọc chân không với giấy lọc Whatman 0,45 μm để loại bỏ TSH, đo pH và phân tích hàm lượng As(V). Các thí nghiệm đều lặp lại 3 lần. Giá trị pH của dung dịch sau lọc được đo bằng máy HQ11D HACH, Mỹ. Nồng độ As(V) trong dung dịch được xác định bằng phương pháp EPA 3051A, SMEWW 3114C (2012) và SMEWW 3120B (2012).

2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH (Thí nghiệm 1)

Nồng độ dung dịch As(V) chọn nghiên cứu là nồng độ thấp, 1 mg/L. Thí nghiệm gồm 9 nghiệm thức, trong đó pH của mẫu được điều chỉnh trong dãy giá trị: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 và 11. Sau thời gian hấp phụ là 24 giờ, lọc mẫu và phân tích chỉ tiêu pH và As tổng của các dung dịch thu được.

2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ (Thí nghiệm 2)

Thí nghiệm này khảo sát quá trình hấp phụ As(V) của TSH RBA sau 1; 4; 8; 12; 24; 36; 48; 60; 72 giờ (tổng cộng 9 nghiệm thức) [13]. pH mẫu được điều chỉnh đến giá trị pH tối ưu thu được từ thí nghiệm 1 (pH 3 và 7). Nồng độ dung dịch As(V), tỷ lệ TSH/dung tích mẫu và các điều kiện thí nghiệm khác như đã nêu trên. Mô hình biểu kiến bậc một và bậc hai được sử dụng để khảo sát động học quá trình hấp phụ.

Phương trình biểu kiến bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

Phương trình biểu kiến bậc 2:

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

Trong đó, k_1 (h^{-1}) là hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ bậc 1; k_2 ($\text{g}/\mu\text{g.h}$) là hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ bậc 2; q_e ($\mu\text{g/g}$) là khả năng hấp phụ tại thời điểm cân bằng; và q_t ($\mu\text{g/g}$) là khả năng hấp phụ tại thời điểm t .

2.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch hấp phụ (Thí nghiệm 3)

Thí nghiệm gồm 6 nghiệm thức với các nồng độ dung dịch hấp phụ được sử dụng là 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5; và 10 mg/L. pH mẫu được điều chỉnh đến giá trị pH 3 và 7. Thời gian khảo sát là thời gian quá trình hấp phụ đạt cân bằng từ Thí nghiệm 2 (24 giờ). Mô hình Langmuir và Freundlich được sử dụng để khảo sát động học đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ As(V).

Phương trình Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (3)$$

Phương trình Freundlich:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ; C_e (mg/L) là nồng độ dung dịch hấp phụ; $Q_{\max}$ (mg/g) là dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ; K_L (L/mg) là hằng số hấp phụ Langmuir; K_F (L/g) là hằng số hấp phụ Freundlich; n là cường độ hấp phụ.

2.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của ion nitrate (Thí nghiệm 4)

Thí nghiệm gồm 6 nghiệm thức, các mẫu dung dịch chứa nồng độ As(V) 1 mg/L và NO_3^- dao động từ 22 đến 505 mg/L, được điều chỉnh về pH 3. Mẫu chứa NO_3^- được pha từ $NaNO_3$ khan (ThermoFisher). Nồng độ NO_3^- sử dụng làm nền mẫu tương ứng với nồng độ NO_3^- trong nước ngầm Việt Nam. Thời gian khảo sát quá trình hấp phụ là 24 giờ. Tỷ lệ TSH/dung tích mẫu và các điều kiện thí nghiệm khác như đã nêu trên.

2.5. Công thức tính toán

Hiệu suất điều chế TSH, lượng As(V) hấp phụ trên trọng lượng TSH và hiệu quả loại bỏ As(V) được tính theo các công thức sau.

Hiệu suất điều chế TSH:

$$R(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

Khả năng hấp phụ:

$$q_e(\mu\text{g/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \times 1000 \quad (6)$$

Hiệu quả hấp phụ:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

Trong đó, R (%) là hiệu suất điều chế than; m_0 và m_1 (g) lần lượt là khối lượng nguyên liệu ban đầu và khối lượng TSH thu được sau quá trình nhiệt phân và loại bỏ tro (nếu có); q_e ($\mu\text{g/g}$) là khả năng hấp phụ As(V); H (%) là hiệu quả xử lý As(V); C_0 và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ As(V) ban đầu và nồng độ As(V) trong dung dịch sau quá trình hấp phụ; m (g) là khối lượng của chất hấp phụ; và V (L) là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất hóa lý của than sinh học

3.1.1. Thành phần than sinh học

Than sinh học sau quá trình nhiệt phân rơm rạ ở 450°C có lẫn một ít tro. Sau khi loại bỏ tro bằng rây có đường kính lỗ rây 0,5 – 1,4 mm, hiệu suất điều chế TSH từ rơm rạ (RB) được xác định khoảng 18,1%. Kết quả phân tích thành phần tương đối cho thấy hàm lượng C cố định của TSH RB (68,27%) cao hơn kết quả công bố của Abbas và cộng sự [14] (42,3%) đối với cùng loại TSH điều chế ở điều kiện tương tự (450°C trong 2 giờ). Tuy nhiên, hàm lượng chất bay hơi và hàm lượng tro của TSH RB thấp hơn nghiên cứu của Abbas và cộng sự [14] với các giá trị tương ứng lần lượt là $20,1 < 24\%$ và $4,78 < 22,5\%$.

Than sinh học RB có thành phần tuyệt đối của C, H, O, N, Ca và Mg lần lượt là 18,80%, 0,84%, 46,83%, 1,00%, 1,9%, và 0,9%. Than sinh học RBA có các thành phần O (25,49%), Ca (0,7%) và Mg (0,6%) giảm, đồng thời H (1,46%) tăng do sự hòa tan kim loại kiềm và proton hóa các gốc $-COO^-$ và $-O^-$ [15]. Asen không được phát hiện ở tất cả các mẫu TSH.

Theo tính toán từ kết quả phân tích thành phần nguyên tố, tỷ lệ H/C, O/C và N/C của TSH RB lần lượt là 0,54; 1,87; và 0,05, trong đó tỷ lệ H/C khá hợp lý khi so sánh với kết quả của Wu và cộng sự [16]. Tỷ lệ H/C và O/C cho thấy TSH RB có mật độ vòng thơm thấp và chứa nhiều các nhóm chức bề mặt C=O và C-H hơn, các nhóm này làm tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm [17]. Than sinh học RBA có tỷ lệ H/C cao hơn (1,07) và O/C thấp hơn (1,17) TSH RB do hàm lượng O giảm sau quá trình biến tính bằng acid; tuy nhiên hai tỷ lệ này vẫn khá cao so với các loại TSH điều chế ở nhiệt độ cao. Tỷ lệ N/C của hai loại TSH ở nghiên cứu này lại khá tương đồng và nằm trong khoảng đã được công bố trước đó [13], [18].

3.1.2. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng

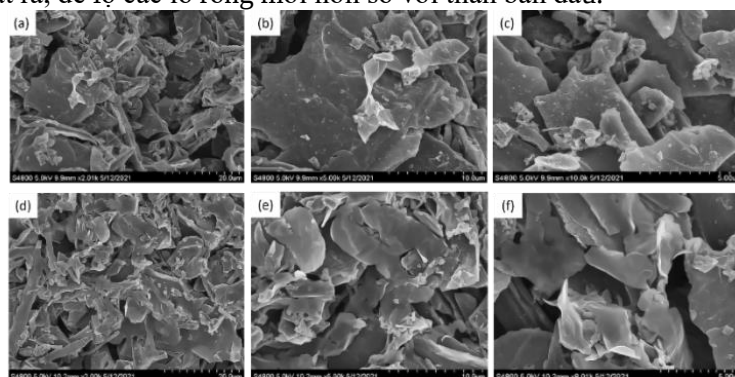
Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ chất ô nhiễm. Than sinh học RB có diện tích bề mặt riêng lớn ($212,392 \text{ m}^2/\text{g}$), gấp khoảng 3,5 - 10 lần so với những công bố của Jindo và cộng sự [18] và Shen và cộng sự [13] về TSH từ rơm rạ, và có thể tích lỗ rỗng là $0,108 \text{ cm}^3/\text{g}$. Than sinh học sau quá trình biến tính với acid có diện tích bề mặt riêng cải thiện tốt hơn, đạt $296,926 \text{ m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ rỗng là $0,110 \text{ cm}^3/\text{g}$.

3.1.3. pH và pH_{pzc}

Giá trị pH trung bình của TSH RB là 10,63 cho thấy TSH mang bản chất kiềm, tương đồng với giá trị pH của TSH rơm rạ điều chế ở điều kiện tương tự [16]. Than sinh học RBA có giá trị pH là 5,77 thể hiện bản chất acid. Giá trị pH_{pzc} của TSH RB (9,00) và RBA (4,80) đều nhỏ hơn giá trị pH của loại TSH tương ứng cho thấy bề mặt cả hai loại TSH đều mang điện tích âm.

3.1.4. Hình thái học bề mặt

Đặc tính hình thái học bề mặt của than sinh học RB và RBA được thể hiện qua kết quả hình ảnh thu được từ kỹ thuật chụp SEM ở các độ phóng đại khác nhau. Kết quả trình bày trong Hình 1a-c cho thấy, than RB có hình dạng từng mảnh nhỏ, kích thước không đều nhau, xếp xen lẫn nhau, bề mặt than nhẵn và có những vụn than nhỏ và có rất ít lỗ rỗng. Trong khi đó, mặc dù hình dạng của than RBA (Hình 1d-f) không có gì khác biệt so với than RB nhưng bề mặt than sạch hơn và trên bề mặt than có xuất hiện thêm các lỗ rỗng mới. Điều này là do trong quá trình khuấy đều than trong dung dịch axit, các khí sinh ra trong quá trình nhiệt phân chiếm đầy trong lỗ rỗng của than được thoát ra, để lộ các lỗ rỗng mới hơn so với than ban đầu.



Hình 1. Hình ảnh chụp SEM của than sinh học điều chế từ rơm rạ ở các độ phóng đại khác nhau: (a-c) than RB, (d-f) than RBA

3.2. Ảnh hưởng của pH

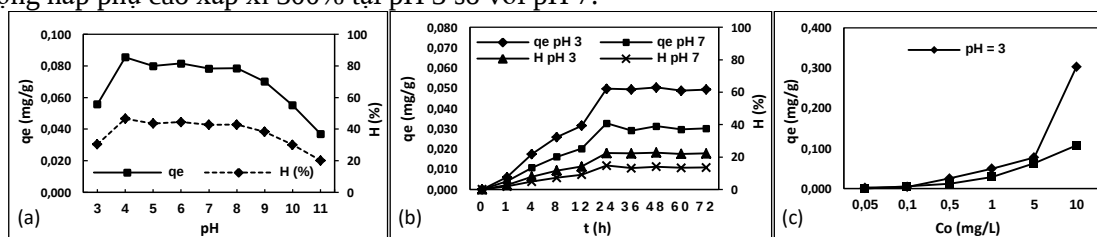
Kết quả thí nghiệm cho thấy TSH RBA đạt dung lượng hấp phụ cao nhất là $86 \mu\text{g}/\text{g}$, tương ứng với hiệu quả hấp phụ 57% tại pH 4, trong khi đó tại pH 3 dung lượng và hiệu quả hấp phụ thấp hơn (Hình 2a). Điều này có thể giải thích là As(V) chưa phân li hoàn toàn tại pH 3 nhưng phân ly gần như hoàn toàn thành anion H_2AsO_4^- tại pH 4. Đồng thời trong dung dịch khảo sát có pH 4, TSH RBA (pH_{pzc} 4,80) có bề mặt tích điện dương thu hút các anion As(V) . Dung lượng và hiệu quả hấp phụ giảm và ổn định trong khoảng pH 5 – 8 và giảm dần nhiều hơn ở pH 9 – 11. Kết quả khá phù hợp với nghiên cứu của Nguyễn Thị Hạnh và cộng sự [19] cũng như Nguyễn Thị Nhâm và cộng sự [20] với hiệu quả xử lý As(V) giảm dần khi pH dung dịch thay đổi từ 2 đến 8. Nhằm bám sát thực tế trong quá trình xử lý nước là tiết kiệm tối đa hóa chất điều chỉnh pH cũng như so sánh với các kết quả nghiên cứu trước, pH 3 và 7 được lựa chọn làm giá trị pH kiểm soát các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian

Quá trình hấp phụ As(V) của TSH RBA xảy ra ở cả hai giá trị pH khảo sát (pH 3 và 7) có xu hướng tương đương nhau (Hình 2b). Kết quả khảo sát cho thấy tốc độ hấp phụ tăng nhanh chóng trong 12 giờ đầu, sau đó dao động trong khoảng 15 – 22% từ 24 giờ đến 72 giờ. Có thể nhận thấy ở cả hai giá trị pH, quá trình hấp phụ diễn ra theo hai giai đoạn. Giai đoạn đầu, quá trình hấp phụ xảy ra rất nhanh trong 8 giờ đầu, sau đó tiếp tục đến 12 giờ, sau đó tăng nhanh và tiến đến cân bằng sau 24 giờ với dung lượng hấp phụ đạt 0,051 mg/g ở pH 3 và 0,034 mg/g ở pH 7. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Agrafioti và cộng sự [21], quá trình hấp phụ cũng diễn ra theo hai giai đoạn: tốc độ hấp phụ xảy ra nhanh trong 12 giờ đầu và đạt cân bằng sau 24 giờ. Như vậy, thời gian 24 giờ được chọn để thực hiện cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Nồng độ dung dịch cũng là một trong những yếu tố quan trọng trong quá trình hấp phụ. Dung lượng hấp phụ As(V) của TSH RBA tăng tương ứng với nồng độ dung dịch hấp phụ ở cả hai pH khảo sát, đạt giá trị 303 $\mu\text{g/g}$ và 107 $\mu\text{g/g}$ tương ứng tại pH 3 và 7 (Hình 2c). Đồng thời, kết quả khảo sát cũng cho thấy pH của dung dịch tác động không đáng kể đối với quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ từ 0,05 – 0,1 mg/L, nhưng tác động rõ rệt ở nồng độ 10 mg/L. Cụ thể, dung lượng hấp phụ cao gấp xấp xỉ 300% tại pH 3 so với pH 7.



Hình 2. Kết quả các thí nghiệm hấp phụ As(V):

(a) ảnh hưởng của pH, (b) ảnh hưởng của thời gian và (c) ảnh hưởng của nồng độ

3.5. Động học quá trình hấp phụ

Phân tích hồi quy $\ln(q_e - q_t)$ và $1/q_t$ với t cho thấy kết quả thí nghiệm tương thích với mô hình động học biểu kiến bậc 2 (pH 3: $R^2 = 0,9940$; pH 7: $R^2 = 0,9979$) hơn so với bậc 1 (pH 3: $R^2 = 0,8372$; pH 7: $R^2 = 0,8271$) (xem Bảng 1, Hình 3). Tuy nhiên, q_e tính toán theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 là 0,013 mg/g (pH 3) và 0,008 mg/g (pH 7) chênh lệch lớn so với giá trị thực nghiệm là 0,051 mg/g (pH 3) và 0,034 mg/g (pH 7) (Hình 2b). Do đó, giải thích quá trình hấp phụ của TSH RBA đối với As(V) bởi mô hình động học biểu kiến bậc 1 sẽ phù hợp hơn.

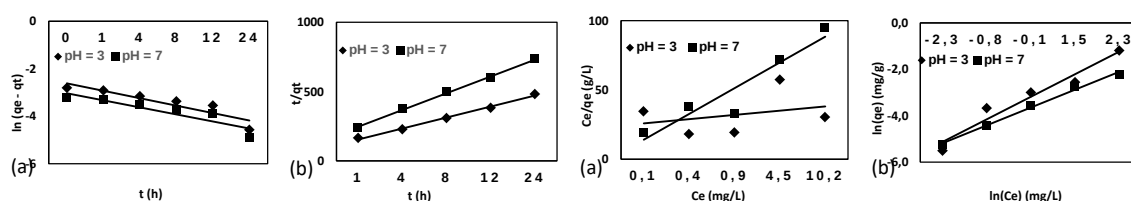
Phân tích hồi quy C_e và C_e/q_e đối với mô hình Langmuir và hồi quy $\ln(q_e)$ và $\ln(C_e)$ đối với mô hình Freundlich được các đường đẳng nhiệt hấp phụ của As(V) đối với TSH RBA tại pH 3 và 7 (xem Hình 4). Mô hình Freundlich ở pH 3 và 7 cho hệ số tương quan R^2 khá cao lần lượt là 0,9469 và 0,9931 (xem Bảng 1), thể hiện sự phù hợp bản chất vật liệu hấp phụ theo mô hình này. Hằng số n đối với đường đẳng nhiệt Freundlich đo cường độ trao đổi hoặc độ không đồng nhất bề mặt và cũng chỉ ra mức độ dễ hấp phụ khi $n > 1$ [22]. Kết quả tính toán giá trị n theo mô hình Freundlich đối với TSH RBA tại pH 3 và 7 lần lượt là 1,02 và 1,30. Cả hai giá trị n đều lớn hơn 1, điều này cho thấy khả năng quá trình hấp phụ vật lý đã xảy ra nếu giải thích bằng mô hình Freundlich.

Quá trình hấp phụ của TSH RBA đối với AS(V) cũng cho thấy khả năng phù hợp với mô hình Langmuir tại pH 7 ($R^2 = 0,8885$). Kết quả thể hiện các vị trí hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ có năng lượng đồng nhất và không có tương tác giữa các chất hấp phụ tại thành đơn lớp của chất hấp phụ. Tuy nhiên, giá trị âm của K_L gợi ý rằng mô hình Langmuir không đủ để giải thích quá trình hấp phụ của TSH RBA tại pH 7 [23]. Hệ số $R_L = 1,681$ được tính từ công thức $R_L =$

$1/(1+K_L.C_0)$ cho thấy quá trình hấp phụ của As(V) trên bề mặt TSH RBA không thuận lợi; hấp phụ thuận lợi trong khoảng $0 < R_L < 1$. Mặt khác, mô hình Langmuir không phù hợp tại pH 3 với $R^2 = 0,0945$.

Bảng 1. Thông số động học hấp phụ As(V)

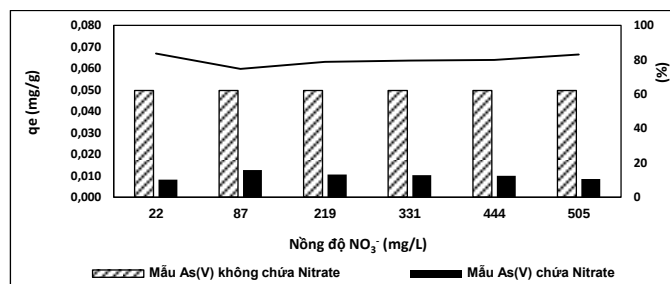
TSH	Động học biểu kiến bậc 1			Động học biểu kiến bậc 2			Mô hình đẳng nhiệt Langmuir			Mô hình đẳng nhiệt Freundlich		
	q_e (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	R^2	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
RBA tại pH 3	0,050	0,313	0,8372	0,013	81,184	0,9940	0,14	0,32	0,0945	0,002	1,02	0,9469
RBA tại pH 7	0,033	0,298	0,8271	0,008	116,806	0,9979	-4,13	0,05	0,8885	0,003	1,30	0,9931



Hình 3. Động học biểu kiến (a) bậc 1, (b) bậc 2 **Hình 4. Đường đẳng nhiệt (a) Langmuir, (b) Freundlich**

3.6. Ảnh hưởng của ion nitrate

Khả năng hấp phụ As(V) của TSH RBA trong dung dịch As(V) chứa NO_3^- (0,008 – 0,013 mg/g) tương đối thấp hơn so với dung dịch As(V) đơn chất (0,051 mg/g) ở cùng điều kiện thí nghiệm với khả năng hấp phụ giảm đáng kể từ 75 – 83% (xem Hình 5). Có thể nhận thấy, việc có mặt của ion NO_3^- trong dung dịch As(V) gây cản trở quá trình hấp phụ As(V) lên bề mặt than sinh học rơm rạ. Nghiên cứu của Liu và cộng sự [3] ghi nhận sự có mặt của ion NO_3^- và PO_4^{3-} gây ra sự giảm hấp phụ As(V) lớn, được giải thích do sự cạnh tranh mạnh mẽ giữa ion NO_3^- và PO_4^{3-} với As(V) lên các vị trí của chất hấp phụ. Từ kết quả trên, có thể kết luận cần có tiền xử lý trước khi hấp phụ để giảm nồng độ NO_3^- gây bất lợi đối với quá trình hấp phụ As(V) trong nước.



Hình 5. Ảnh hưởng ion NO_3^- cùng tồn tại đến khả năng hấp phụ As(V)

4. Kết luận

Than sinh học điều chế từ rơm rạ (450⁰C, 2 giờ) biến tính acid có khả năng hấp phụ As(V) trong dung dịch và đạt hiệu quả hấp phụ tại pH 4 – 8 tốt hơn so với tại các giá trị pH khác. Quá trình hấp phụ As(V) của TSH RBA đạt cân bằng sau 24 giờ, phù hợp với động học biểu kiến bậc 1 và có thể giải thích tương đối tốt bởi mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich cho cả hai giá trị pH khảo sát (3 và 7). Dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng tính toán theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 là 0,050 mg/g ở pH 3 và 0,033 mg/g ở pH 7. Khả năng hấp phụ As(V) giảm đáng kể khi ion nitrate cùng tồn tại trong dung dịch.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi nguồn kinh phí từ Trường Đại học Văn Lang theo Quyết định số 1145/QĐ-ĐHVL ngày 24/12/2019.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] L. H. E. Winkel, T. K. L. Pham, L. V. Mai, C. Stengel, M. Amini, T. H. Nguyen, H. V. Pham, and M. Berg, "Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 4, pp. 1246-1251, 2011, doi: 10.1073/pnas.1011915108.
- [2] N. C. Dang, M. N. Dang, and Q. H. Nguyen, "Investigating arsenicosis cases in An Giang province," *Journal of Medicine - Ho Chi Minh City*, vol. 14, no. 2, pp. 140-146, 2010.
- [3] S. Liu, B. Huang, L. Chai, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, W. Zeng, M. Shang, J. Deng, and Z. Zhou, "Enhancement of As(v) adsorption from aqueous solution by a magnetic chitosan/biochar composite," *RSC Advances*, vol. 7, no. 18, pp. 10891-10900, 2017, doi: 10.1039/C6RA27341F.
- [4] G. Singh and S. K. Arya, "A review on management of rice straw by use of cleaner technologies: Abundant opportunities and expectations for Indian farming," *J. Clean Prod.*, vol. 291, 2021, Art. no. 125278, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125278.
- [5] T. H. T. Tran, "Research on active biochars as materials for the treatment of some toxicizes in the ion format in water," (in Vietnamese), PhD thesis, Academy of Science and Technology, Hanoi, 2020.
- [6] I. W. K. Ouédraogo, E. Pehlivan, H. T. Tran, Y. L. Bonzi-Coulibaly, D. Zachmann, and M. Bahadir, "Synthesis of iron oxyhydroxide-coated rice straw (IOC-RS) and its application in arsenic(V) removal from water," *J. Water Health*, vol. 13, no. 3, pp. 726-736, 2015, doi: 10.2166/wh.2015.242.
- [7] M. S. Sattar, M. B. Shakoor, S. Ali, M. Rizwan, N. K. Niazi, and A. Jilani, "Comparative efficiency of peanut shell and peanut shell biochar for removal of arsenic from water," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 18, pp. 18624-18635, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05185-z.
- [8] T. T. Mai, "Study on physicochemical characteristics of groundwater at two sides cut belongs to phuc tho district, south of red river – Hanoi (in Vietnamese)," Master of Science, University of Natural Sciences - Hanoi National University, Hanoi, 2015.
- [9] Y.-K. Choi and E. Kan, "Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water," *Chemosphere*, vol. 218, pp. 741-748, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.151.
- [10] M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. Sung, J. E. Yang, and Y. S. Ok, "Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water," *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 536-544, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.042.
- [11] The International Biochar Initiative, "Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil," 2015. [Online]. Available: <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>. [Accessed May 23, 2020].
- [12] S. Milonjić, M. Kopečni, and Z. Ilić, "The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 15-24, 1983, doi: 10.1007/bf02519745.
- [13] Z. Shen, D. Hou, F. Jin, J. Shi, X. Fan, D. C. W. Tsang, and D. S. Alessi, "Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw biochars," *Sci. Total Environ.*, vol. 655, pp. 751-758, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.282.
- [14] T. Abbas, M. Rizwan, S. Ali, M. Zia-ur-Rehman, Q. M. Farooq, F. Abbas, F. Hannan, J. Rinklebe, and Y. S. Yong, "Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 140, pp. 37-47, 2017, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.02.028.
- [15] J. Zhou, H. Chen, R. W. Thring, and J. M. Arocena, "Chemical pretreatment of rice straw biochar: Effect on biochar properties and hexavalent chromium adsorption," *International Journal of Environmental Research*, vol. 13, no. 1, pp. 91-105, 2019, doi: 10.1007/s41742-018-0156-1.
- [16] W. Wu, M. Yang, Q. Feng, K. McGrouther, H. Wang, H. Lu, and Y. Chen, "Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment," *Biomass Bioenergy*, vol. 47, pp. 268-276, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.09.034.

-
- [17]B. Glaser, J. Lehmann, and W. Zech, "Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review," *Biol. Fertility Soils*, vol. 35, no. 4, pp. 219-230, 2002, doi: 10.1007/s00374-002-0466-4.
- [18]K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M. A. Sanchez-Monedero, and T. Sonoki, "Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues," *Biogeosciences*, vol. 11, no. 23, pp. 6613-6621, 2014.
- [19]T. H. Nguyen, T. H. Pham, T. H. T. Nguyen, T. N. Nguyen, M. V. Nguyen, T. T. Dinh, M. P. Nguyen, T. Q. Do, T. Phuong, T. T. Hoang, T. T. M. Hung, and T. V. H. Tran, "Synthesis of iron-modified biochar derived from rice straw and its application to arsenic removal," *Journal of Chemistry*, vol. 2019, 2019, Art. no. 5295610, doi: 10.1155/2019/5295610.
- [20]N. T. Nham, T. M. A. Tahtamouni, T. D. Nguyen, T. H. Pham, K. Jitae, M. V. Nguyen, V. N. Nguyen, M. P. Nguyen, and T. H. A. Nguyen, "Synthesis of iron modified rice straw biochar toward arsenic from groundwater," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 11, 2019, Art. no. 115528, doi: 10.1088/2053-1591/ab4b98.
- [21]E. Agrafioti, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos, "Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge," *J. Environ. Manage.*, vol. 133, pp. 309-314, 2014, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.12.007.
- [22]A. Khalil, N. Sergeevich, and V. Borisova, "Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, no. 5-6, pp. 1294-1309, 2018.
- [23]A. O. Oladipo, T. T. I. Nkambule, B. B. Mamba, and T. A. M. Msagati, "The stimuli-responsive properties of doxorubicin adsorbed onto bimetallic Au@Pd nanodendrites and its potential application as drug delivery platform," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 110, 2020, Art. no. 110696, doi: 10.1016/j.msec.2020.110696.