

# CÂN BẰNG VÀ ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ CỦA ĐỒNG LÊN THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ PHÂN BÒ

Nguyễn Văn Phương\*, Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Lâm Thị Mỹ Ngọc

Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM

\*Email: nvphccb@gmail.com

Ngày gửi bài: 10/4/2019; Ngày chấp nhận đăng: 05/6/2019

## TÓM TẮT

Than sinh học có nguồn gốc từ chất thải chăn nuôi hiện đang thu hút nhiều sự chú ý về tiềm năng hấp phụ để xử lý môi trường. Mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát cơ chế loại bỏ  $\text{Cu}^{2+}$  khỏi dung dịch nước của than sinh học có nguồn gốc từ phân bò như một chất hấp phụ. Than sinh học được điều chế ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C, các tính chất hóa lý của than như hàm lượng hữu cơ TOC, pH, pH<sub>pzc</sub>, số nhóm chức  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  đã được xác định. Than sau thu được cho cân bằng với dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  ở nhiều nồng độ khác nhau, dao động 0-360 mg/L trong khoảng 12 giờ. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  của than được điều chế ở 300 và 450 °C phù hợp với mô hình Langmuir hơn, trong khi mô hình Freundlich phù hợp hơn cho than được điều chế ở 600 °C. Khả năng hấp phụ tối đa của  $\text{Cu}^{2+}$  cho than điều chế ở 300, 450 và 600 °C lần lượt là 12,2; 21,8 và 21,6 mg/g. Khảo sát động học cho thấy quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng sau 5 giờ và mô hình động học giả bậc 2 là phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học. Kết quả chỉ ra rằng phân bò là chất thải có thể được chuyển đổi thành than sinh học có giá trị như một chất hấp phụ để loại bỏ độc tính  $\text{Cu}^{2+}$  khỏi môi trường nước.

*Từ khóa:* Cân bằng và động học, hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$ , phân bò, than sinh học.

## 1. GIỚI THIỆU

Kim loại nặng và các hợp chất của chúng tác dụng độc hại đến hệ sinh thái thủy sinh và con người đang là một mối quan tâm đối với các nhà nghiên cứu môi trường trên thế giới trong những năm gần đây [1]. Một số kim loại nặng như Cu, Zn là những kim loại cần thiết cho sự trao đổi chất bình thường của sinh vật, nhưng vẫn có thể gây độc hại cho sinh vật với nồng độ thấp [2]. Do đó, điều quan trọng và cấp bách là tìm kiếm những giải pháp vừa hiệu quả và có lợi về chi phí để xử lý kim loại nặng, bảo vệ chất lượng môi trường nước. Nhiều kỹ thuật đã được phát triển để loại bỏ kim loại nặng ra khỏi nước và nước thải, bao gồm kết tủa hóa học, màng, trao đổi ion và hấp phụ [3].

Than sinh học là sản phẩm được sản xuất từ các phụ phẩm nông nghiệp bằng phương pháp nhiệt phân trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ > 300 °C. Các tính chất và hiệu suất thu hồi của than sinh học có liên quan đến các thông số điều chế như: nhiệt độ, thời gian lưu và tốc độ gia nhiệt trong quá trình nhiệt phân, nguồn gốc nguyên liệu, kích cỡ vật liệu [4]. Các cơ chế hấp phụ của than sinh học đối với kim loại nặng đã cho thấy các tính chất hóa lý bề mặt là yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ, bị chi phối rất nhiều bởi các điều kiện nhiệt phân đặc biệt là nhiệt độ và thời gian nung [5]. Do đó, nghiên cứu về cơ chế hấp phụ của các ion kim loại nặng và than sinh học trong các điều kiện nhiệt phân khác nhau là cần thiết.

Phân bò từ các trại chăn nuôi ở Việt Nam được sử dụng phổ biến theo truyền thống được làm khô và bón cho cây trồng. Các hoạt động này thường gây ô nhiễm do phát tán mùi, thậm chí là nguồn lây lan dịch bệnh. Nghiên cứu chuyên phân bò thành than sinh học với nhiều ứng dụng phong phú như cải tạo đất, xử lý kim loại, giảm phát thải khí nhà kính là xu thế hiện nay [6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về ảnh hưởng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò, ngành chăn nuôi phổ biến ở huyện Củ Chi, TP. HCM lên cơ chế hấp phụ kim loại nặng, cụ thể là ion đồng hiện còn rất thiếu thông tin. Mục tiêu của nghiên cứu là khảo ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế than sinh học có nguồn gốc từ phân bò lên một số thành phần hóa lý, hiệu suất thu hồi của than và khả năng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  của than sinh học, qua đó đánh giá khả năng ứng dụng than sinh học vào xử lý độc tính  $\text{Cu}^{2+}$  trong nước và nước thải.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Phương pháp thu mẫu

Mẫu phân bò được lấy trong tháng 12/2018 ở một hộ chăn nuôi bò thương phẩm ở huyện Củ Chi, TP. HCM ( $10^{\circ}58'17,8''\text{N}$ ;  $106^{\circ}34'29,8''\text{E}$ ), được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ < 5 mm và sấy khô trong tủ sấy ở  $60^{\circ}\text{C}$  trong 24 giờ [7].

### 2.2. Bố trí thực nghiệm

#### 2.2.1. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng thuộc loại tinh khiết phân tích của Merck bao gồm:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nồng độ dung dịch lưu trữ là  $\text{Cu}^{2+}$  1000 mg/L. Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific – USA. Dụng cụ thí nghiệm phải được làm sạch trước khi sử dụng bằng cách đổ đầy axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [8].

#### 2.2.2. Bố trí thực nghiệm

Điều chế than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo *et al.*, khi đó phân bò sau xử lý được điều chế trong lò nung Nabertherm P330 lần lượt với nhiệt độ là 300, 450, 600 °C với tốc độ nung được lập trình 10 °C/phút cho đến khi đạt được nhiệt độ mong muốn và lưu giữ trong 2 giờ trong điều kiện yếm khí. Mẫu phân bò sau khi điều chế được nghiền nhỏ qua rây 1 mm và lưu trữ trong túi PE kín, bảo quản ở 4 °C [9]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định pH, pH<sub>pzc</sub> [10], TOC theo phương pháp Walkley Black [11], số nhóm  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  theo phương pháp chuẩn độ [12] và để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Khảo sát cân bằng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Xu *et al* [13]. Thí nghiệm được thực hiện trong các ống polypropylen 60 mL bằng cách trộn 0,125 g than sinh học với 25 mL dung dịch  $\text{NaNO}_3$  0,01 M chứa 0, 60, 120, 180, 240 và 360 mg $\text{Cu}^{2+}$ /L. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc GFL 3015 của Đức ở tốc độ 100 vòng/phút trong 12 giờ (Thời gian đã là đủ để sự hấp phụ của  $\text{Cu}^{2+}$  đạt đến trạng thái cân bằng, đã được xác định bằng các thí nghiệm sơ bộ), ở nhiệt độ phòng và pH dao động 6,0-6,5 (không điều chỉnh trong suốt quá trình thí nghiệm). Sau khi cân bằng, các pha rắn và lỏng được tách ra bằng cách ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm DLAB DM 0636 và dung dịch được lọc qua bộ lọc 0,22 μm. Dịch lọc ngay lập tức được axit hóa đến pH < 2 bằng  $\text{HNO}_3$  đậm đặc để phân tích  $\text{Cu}^{2+}$  bằng ICP-OES.

Khảo sát động học hấp phụ được thực hiện trong các ống polypropylen 60 mL bằng cách trộn 0,125 g than sinh học với 25 mL dung dịch  $\text{NaNO}_3$  0,01 M chứa 120 mg $\text{Cu}^{2+}$ /L. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc ở tốc độ 100 vòng/phút. Tất cả các mẫu được lắc ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, định kỳ thời gian rút mẫu ra ly tâm (4000 vòng/phút)

trong 15 phút, được lọc và axit hóa đến pH < 2 bằng HNO<sub>3</sub> đậm đặc để phân tích Cu<sup>2+</sup> bằng ICP-OES [13].

### 2.3. Xử lý dữ liệu thí nghiệm

#### 2.3.1. Tính toán kết quả

##### Tính toán hiệu suất thu hồi than

$$\% \text{ hiệu suất thu hồi} = \frac{\text{khối lượng sau điều chế}}{\text{Khối lượng mẫu khô}} * 100 \quad \text{Công thức 1}$$

##### Tính toán pH<sub>pzc</sub> của than

$$\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i) \quad \text{Công thức 2}$$

Trong đó, pH<sub>i</sub> và pH<sub>f</sub> là giá trị đo pH ban đầu và sau khi cho than vào dung dịch muối KCl 0,1 M và KCl 0,01 M.

pH<sub>pzc</sub> được xác định sau khi đo pH cuối cùng và được vẽ ΔpH theo độ pH ban đầu. pH<sub>pzc</sub> là điểm mà đường cong ΔpH theo độ pH vượt qua đường ΔpH = 0 [10]

##### Tính toán cân bằng hấp phụ

Dung lượng hấp phụ (mg/g):

$$q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad \text{Công thức 3}$$

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir [14,15]:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_i} + \frac{1}{q_0} \quad \text{Công thức 4}$$

Vẽ 1/q theo 1/C, phương trình có dạng y = ax+b, qua đó có thể xác định q<sub>0</sub> và xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

$$q_i = q'_i + q_0^s \quad \text{Công thức 5}$$

Trong đó:

q<sub>0</sub>, q<sub>i</sub> là dung lượng hấp phụ Cu cực đại, tại thời điểm cân bằng mẫu i, q'<sub>i</sub>, lượng Cu có trong mẫu i tại thời điểm cân bằng, q<sub>0</sub><sup>s</sup> lượng Cu có sẵn trong mẫu i tại thời điểm 0 (mg/g); K<sub>L</sub> là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich [16]:

$$q = y/m = K_F \cdot C^{1/n_F}$$

Hay:

$$\text{Log} q_i = \frac{1}{n_F} \text{log} C_i + \text{log} K_F \quad \text{Công thức 6}$$

Vẽ log q theo log C, phương trình có dạng y = ax + b

Trong đó q<sub>0</sub>, q<sub>i</sub> là dung lượng hấp phụ Cu cực đại, tại thời điểm cân bằng mẫu i, q'<sub>i</sub>, lượng Cu có trong mẫu i tại thời điểm cân bằng, q<sub>0</sub><sup>s</sup> lượng Cu có sẵn trong mẫu i tại thời điểm 0 (mg/g);

$$q_i = q'_i + q_0^s \quad \text{Công thức 7}$$

C<sub>i</sub> là nồng độ ion Cu bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L);

$K_F$  ((mg/giờ)/(mg/L)<sup>n</sup>) và  $1/n_F$  là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.

Vẽ logq theo logC để xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ theo Freundlich.

### Tính toán động học hấp phụ

Để nghiên cứu cơ chế hấp phụ, mô hình động học bậc 1, mô hình động học bậc 2 thường được sử dụng để phân tích và mô hình hóa các dữ liệu hấp phụ động học [14].

Phương trình giả bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad \text{Công thức 8}$$

Hay  $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$  Công thức 9

Vẽ  $\ln(q_e - q_t)$  theo  $t$

Phương trình giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad \text{Công thức 10}$$

Vẽ  $1/q_t$  theo  $1/t$

$q_e$  dung lượng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  tại thời điểm cân bằng (mg/gam)

$q_t$  dung lượng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  tại thời điểm  $t$  (mg/gam)

$k_1$  (1/giờ) và  $k_2$  (g/mg.giờ) là hằng số vận tốc giả bậc 1, bậc 2.

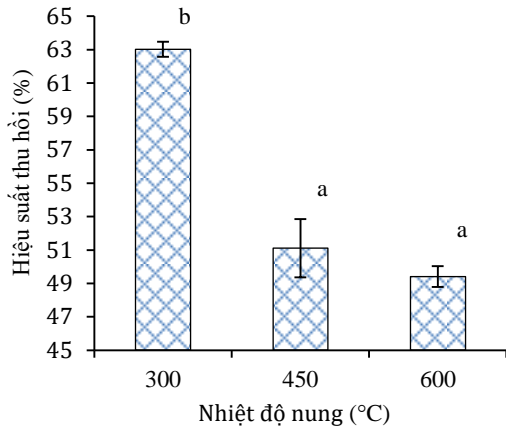
#### 2.3.2. Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các thí nghiệm với giá trị  $p < 0,05$  bằng Tukey's test *post hoc* khi  $\text{Sig} > 0,05$  hoặc Tamhane khi  $\text{Sig} < 0,05$  [17].

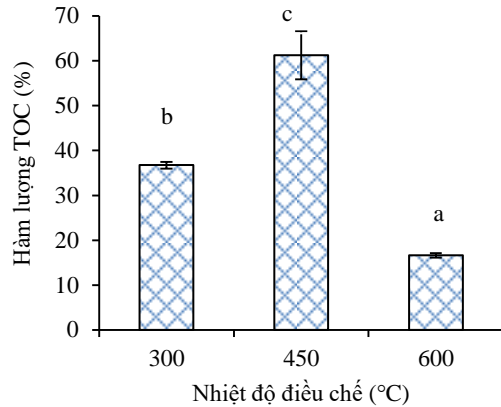
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi, TOC, pH, pH<sub>zpc</sub>, nhóm chức axit ( $\text{H}^+$ ), bazo ( $\text{OH}^-$ ) của than sinh học

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than sinh học lên hiệu suất thu hồi than (Hình 1) cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 300, 450, 600 °C, hiệu suất thu hồi lần lượt 63,0; 51,1 và 49,4%, điều này được lý giải khi tăng nhiệt độ nung các chất dễ bay hơi trong than giảm [14]. Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Yavari *et al.* là hiệu suất giảm khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 300 đến 700 °C đã được báo cáo, cụ thể ở 300 °C là 59,5% và 37,9% ở 700 °C, được lý giải do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất lignocellulose và mất chất bay hơi là quá trình chịu trách nhiệm cho việc giảm hiệu suất thu hồi [21, 22]. Hơn nữa, kết quả cũng tương tự như trong báo cáo của Yang *et al.*, sự gia tăng nhiệt độ điều chế than sinh học làm hiệu suất than sinh học giảm [18].



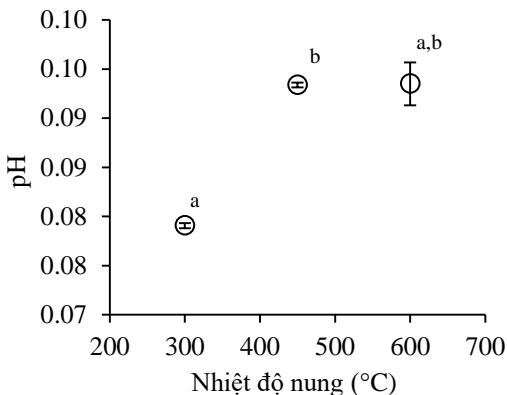
Hình 1. Hiệu suất thu hồi than theo nhiệt độ điều chế  
a,b: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê



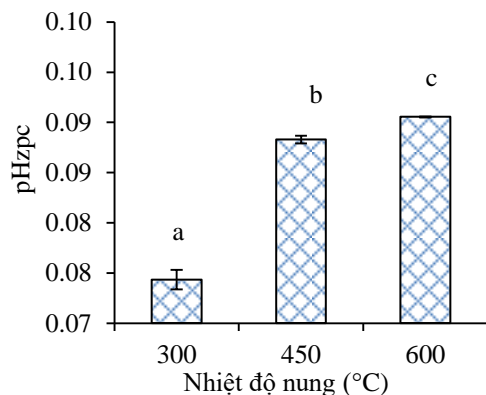
Hình 2. Hàm lượng TOC theo nhiệt độ điều chế than  
a,b,c: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than từ phân bò đến hàm lượng tổng carbon TOC (Hình 2), cho thấy khi nhiệt độ điều chế tăng từ 300 lên 450 °C hàm lượng TOC tăng từ 36,7 lên 61,2%, điều này có liên quan đến việc tạo ra các axit hữu cơ và các hợp chất phenolic do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất cellulose và hemicelluloses ở trong khoảng nhiệt độ điều chế của nghiên cứu [19]. Sau đó giảm mạnh về 16,6% ở 600 °C, điều này được cho bởi cellulose và lignin đã bị phân hủy nhiệt hết trong khoảng 240-350 °C và 280-500 °C [19].

Kết quả nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than sinh học lên pH than thu được (Hình 3) cho thấy pH tăng 7,9 ; 9,3; 9,4 tương ứng với nhiệt độ nung là 300; 450; 600 °C. Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình pH của 3 mẫu than điều chế ở các nhiệt độ khác nhau ( $p < 0,05$ ) trên SPSS 20 cho thấy các giá trị pH của mẫu than ở 300 và 450 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê, kết quả nghiên cứu tương tự như trong nghiên cứu của Zhang *et al.* khi thực hiện điều chế phân bò ở Tây Tạng cho thấy tất cả các mẫu than sinh học thu được có tính kiềm, chứng tỏ rằng hầu hết các nhóm axit đã bị mất trong quá trình nhiệt phân và sự hiện diện của các ion kim loại kiềm, Ca, Mg và K ổn định và không bị bay hơi trong quá trình sản xuất than sinh học [20]. Mặt khác, khi nhiệt độ điều chế ở 450 và 600 °C, pH mẫu than thu được có pH không thay đổi nhiều, điều này có thể được lý giải là do các anion hữu cơ dễ bay đã bị phân hủy hết ở nhiệt độ 450 °C nên không góp phần tăng pH mẫu than [20]. Kết quả nghiên cứu cũng tương đồng với nghiên cứu của Cantrell *et al.*, khi nhiệt độ điều chế than sinh học có nguồn gốc phân bò từ 350 đến 700 °C cũng cho pH dao động từ 9,2 đến 9,9 [21].



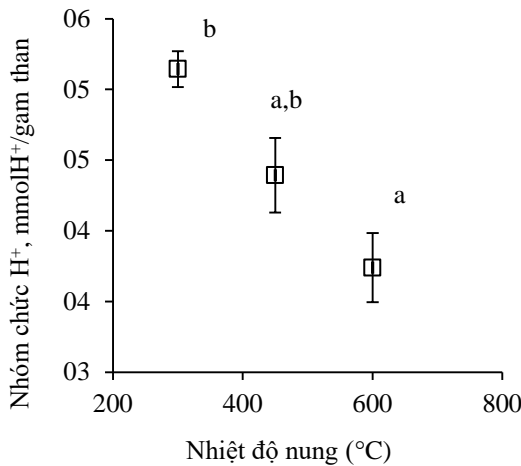
Hình 3. Biểu diễn pH than theo nhiệt độ điều chế  
a,b: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê



Hình 4. pH<sub>zpc</sub> theo nhiệt độ điều chế than  
a,b,c: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

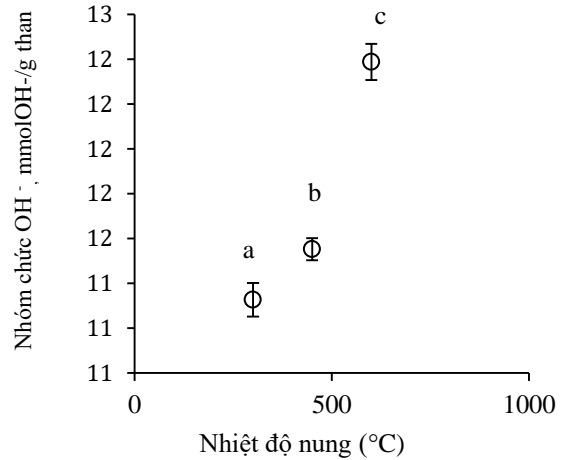
Kết quả nghiên cứu (Hình 4) cho thấy, khi nhiệt độ điều chế than sinh học tăng pH<sub>pzc</sub> của than sản phẩm cũng tăng, cụ thể pH<sub>pzc</sub> tăng và đều thể hiện tính kiềm, điều này cho thấy các nhóm bazo chiếm ưu thế trên bề mặt than sinh học. Do pH<sub>pzc</sub> đóng một vai trò quan trọng trong việc lựa chọn giá trị pH tối ưu cho các nghiên cứu hấp phụ và làm sáng tỏ các cơ chế hấp phụ. Khi giá trị pH của dung dịch < pH<sub>pzc</sub>, điện tích bề mặt của than sinh học là dương do sự proton hóa của các nhóm axit [3] và sự hấp phụ kim loại trên bề mặt thuận lợi, ngược lại, quá trình kết tủa khi pH tăng.

Nghiên cứu thành phần H<sup>+</sup> và OH<sup>-</sup> của than sinh học (Hình 5 và 6), cho thấy khi tăng nhiệt độ điều chế, số mmol H<sup>+</sup> giảm và giảm có ý nghĩa ở nhiệt độ 300 và 600 °C, trong khi, số mmolOH<sup>-</sup> tăng có ý nghĩa ở cả 3 nhiệt độ. Điều này được lý giải theo Yang *et al.* thì sự gia tăng nhiệt độ điều chế than sinh học, số nhóm chức axit giảm, trong khi các nhóm chức kiềm và pH tăng [18].



Hình 5. Biểu diễn mmol H<sup>+</sup>/g than theo nhiệt độ điều chế than

<sup>a,b</sup>: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê



Hình 6. Biểu diễn mmol OH<sup>-</sup>/g than theo nhiệt độ điều chế than,

<sup>a,b,c</sup>: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Bảng 2. Phân tích mối tương quan các thông số vật lý của than sinh học

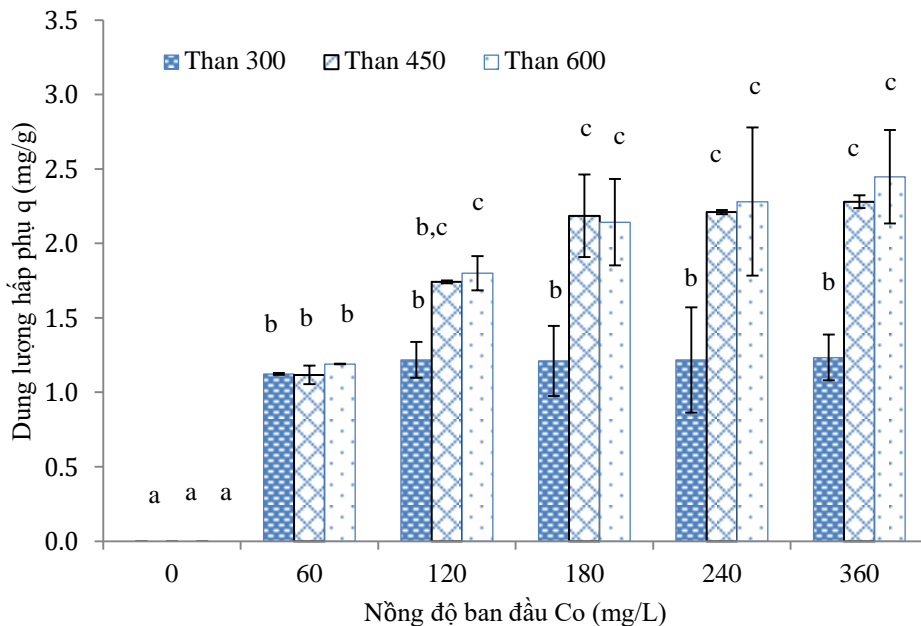
	Nhiệt độ điều chế	mmolOH/g	pHpzc	% thu hồi	pH	mmolH/g	TOC
Nhiệt độ điều chế	1	0,942**	0,921**	-0,908**	0,860**	-0,954**	-0,445
mmolOH/g	0,942**	1	0,744*	-0,724*	0,665	-0,866**	-0,689*
pHpzc	0,921**	0,744*	1	-0,993**	0,979**	-0,903**	-0,067
% thu hồi	-0,908**	-0,724*	-0,993**	1	-0,973**	0,883**	0,067
pH	0,860**	0,665	0,979**	-0,973**	1	-0,814**	0,057
mmolH/g	-0,954**	-0,866**	-0,903**	0,883**	-0,814**	1	0,387
TOC	-0,445	-0,689*	-0,067	0,067	0,057	0,387	1
** Tương quan có ý nghĩa ở p < 0,01							
*Tương quan có ý nghĩa ở p < 0,05							

Phân tích mối tương quan (Bảng 2) cho thấy, nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỷ lệ thuận với các thông số mmolOH<sup>-</sup>, pH<sub>pzc</sub>, pH và tương quan tỷ lệ nghịch với

mmolH<sup>+</sup>, với hiệu suất thu hồi (chất), yếu với TOC. TOC gần như không có tương quan với các thông số khác ngoại trừ với OH<sup>-</sup> (âm, ở mức trung bình).

### 3.2. Khảo sát cân bằng hấp phụ Cu<sup>2+</sup> của than sinh học theo các nhiệt độ điều chế

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ Cu<sup>2+</sup> lên than ở các nhiệt độ điều chế khác nhau (Hình 7) cho thấy dung lượng hấp phụ của than sinh học được điều chế tăng theo nồng độ ban đầu C<sub>0</sub> của Cu<sup>2+</sup> ở cả 3 dạng than, đường biểu diễn của than 450 và 600 °C có vẻ gần như nhau. Kết quả tính toán các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của Cu<sup>2+</sup> (Bảng 3) cho thấy, mô hình Langmuir phù hợp cho cả 3 dạng than (R<sup>2</sup> > 0,9), tuy nhiên mức độ phù hợp giảm dần theo nhiệt độ điều chế. Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ tối đa của than ở 300, 450 và 600 °C lần lượt là 12,2; 21,9 và 21,6 mg/gam. Kết quả tương đồng với nghiên cứu của Zhou *et al.* đã cho biết khả năng loại bỏ Cu<sup>2+</sup> tăng nhanh khi tăng nhiệt độ điều chế than [5]. Với mô hình Freundlich, kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng nhiệt độ điều chế than sinh học (Bảng 3) thì mức độ phù hợp tăng dần, ngược lại với mô hình Langmuir. Kết quả tương đồng với nghiên cứu của Xu *et al.* cho rằng đường đẳng nhiệt hấp phụ của Cu<sup>2+</sup> ở nhiệt độ thấp phù hợp với mô hình Langmuir hơn so với mô hình Freundlich [13]. Khi tăng nhiệt độ điều chế than quá trình hấp phụ đơn lớp từng bước được thay thế bằng hấp phụ đa lớp và hấp phụ hóa học, điều này được lý giải do sự hấp phụ ion kim loại từ dung dịch nước thường bị chi phối bởi hóa học bề mặt và bởi các phản ứng kết tủa [13].



Hình 7. Dung lượng hấp phụ Cu (mg/g) của than theo C<sub>0</sub> (mg/L)  
<sup>a,b,c</sup>: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê.

Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ Cu<sup>2+</sup> tối đa lên các dạng than sinh học có q<sub>0</sub> dao động 12-21,6 mg/g, thấp hơn rất nhiều so với kết quả nghiên cứu của Kołodynska *et al.* có q<sub>0</sub> dao động 76,1-88,2 mg/g, điều này có thể do kích cỡ hạt than điều chế còn rất thô (trong nghiên cứu qua sàng 1 mm so với 0,4 mm trong nghiên cứu của Kołodynska), các nghiên cứu đã phát hiện ra rằng lượng ion Cu (II) được hấp phụ tăng theo kích thước hạt giảm của chất hấp phụ [22]. Kết quả nghiên cứu (Hình 7) cũng cho thấy khả năng hấp phụ của than sinh học được điều chế ở 300 °C đã hấp phụ gần cực đại ở C<sub>0</sub> = 60 mgCu<sup>2+</sup>/L, các giá trị C<sub>0</sub> cho thấy không có sự khác biệt là phù hợp với kết quả thực nghiệm.

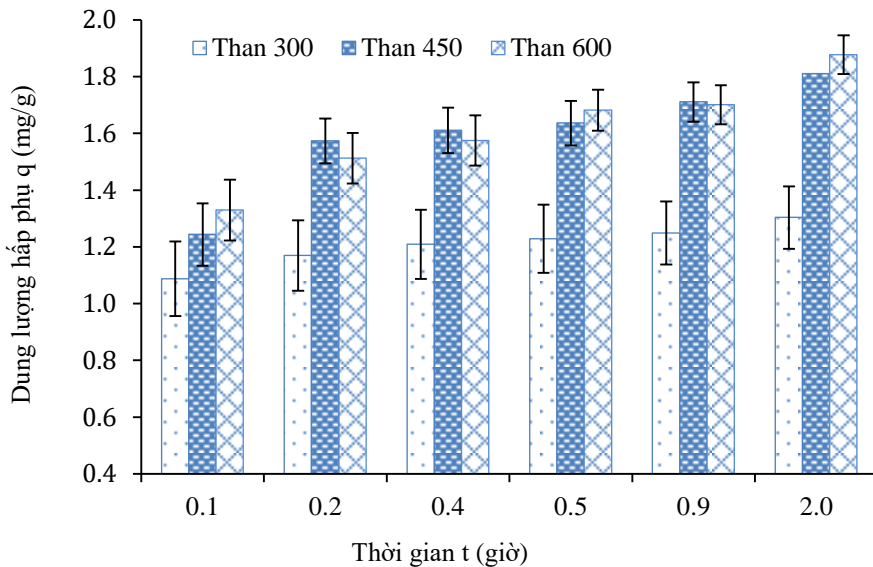
Kết quả tính toán (Bảng 3) cho thấy, dung lượng hấp phụ tối đa  $q_0$  tăng dần từ 12,2 mg/gam ở 300 °C lên 21,6 mg/gam ở 600 °C, kết quả nghiên cứu cũng tương đồng với nghiên cứu của Kołodynska *et al.* cũng nhận thấy rằng khả năng hấp phụ của các mẫu than sinh học thu được ở nhiệt độ 600 °C cao hơn nhiệt độ 400 °C [22]. Khi than điều chế ở 450 °C có  $q_0$  cao hơn một ít so với than được điều chế ở 600 °C, điều này có thể do hàm lượng hữu cơ trong than 450 °C cao hơn (61,2%) có thể góp phần tăng khả năng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$ , phù hợp với diễn giải của Xu *et al.* cho rằng có sự tạo phức bề mặt điện tử thông qua các nhóm OH hoặc  $\pi$  được định vị, mặc dù không lớn [13].

Bảng 3. Biểu diễn dung lượng hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học được điều chế ở các nhiệt độ

Mô hình	Vật liệu	Các thông số		$R^2$
Mô hình Langmuir	Than 300 °C	$q_0$ (mg/g) = 12,2	$K_L = 3,0$ L/mg	0,97
	Than 450 °C	$q_0$ (mg/g) = 21,9	$K_L = 0,3$ L/mg	0,95
	Than 600 °C	$q_0$ (mg/g) = 21,6	$K_L = 2,3$ L/mg	0,91
Mô hình Freundlich	Than 300 °C	$n_F = 47,8$	$K_F = 11,0$	0,93
	Than 450 °C	$n_F = 5,6$	$K_F = 9,2$	0,95
	Than 600 °C	$n_F = 8,4$	$K_F = 12,7$	0,99

### 3.3. Khảo sát động học hấp phụ $\text{Cu}^{2+}$ của than sinh học theo các nhiệt độ điều chế

Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ tăng nhanh trong giờ đầu tiên cho cả 3 dạng than 300, 450, 600 °C (Hình 7), cụ thể lần lượt là 10,9; 12,4; 13,3 mg/gam. Sau đó quá trình hấp phụ chậm dần và sau 5 giờ xem như dừng lại.



Hình 8. Biểu diễn dung lượng hấp phụ q (mg/gam) theo t (giờ)

Kết quả tính toán các thông số động học trong nghiên cứu (Bảng 4) cho thấy, với mô hình động học giả bậc 1 có mối tương quan  $R^2$  dao động trong khoảng 82-95, tuy nhiên, giá trị  $q_e$  tính toán hoàn toàn không phù hợp với giá trị thực nghiệm, cụ thể,  $q_e$  tính toán cho 3 dạng than dao động 1,7-4,8 mg/gam, trong khi, giá trị thực nghiệm dao động 12,8-18,2 mg/gam. Do



đó, mô hình động học giả bậc 1 là không phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học trong nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu tương đồng với nghiên cứu của Kołodynska *et al.* cho rằng mô hình giả bậc 1 không phù hợp do các giá trị tính toán và giá trị thực nghiệm là rất khác nhau [22].

Theo kết quả tính toán từ mô hình động học giả bậc 2 của nghiên cứu (Bảng 4) cho thấy, có mối tương quan chặt chẽ ( $R^2 = 0,93-0,96$ ) và kết quả tính toán  $q_e$  cũng phù hợp với kết quả thực nghiệm. Do đó, sử dụng mô hình động học giả bậc 2 để giải thích động học quá trình hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò là phù hợp. Điều này cũng có nghĩa là việc kiểm soát quá trình động học có đóng góp của quá trình hấp phụ hóa học [22].

Bảng 4. Thông số động học hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học

Mô hình	Nhiệt độ nung	Các thông số		$R^2$
Giả bậc 1	Than 300 °C	$k_1 = 0,32$ (1/giờ)	$q_e = 1,7$ mg/gam	0,95
	Than 450 °C	$k_1 = 0,17$ (1/giờ)	$q_e = 4,8$ mg/gam	0,82
	Than 600 °C	$k_1 = 0,17$ (1/giờ)	$q_e = 4,7$ mg/gam	0,82
Giả bậc 2	Than 300 °C	$k_2 = 0,42$ (g/(mg.giờ))	$q_e = 12,8$ mg/gam	0,96
	Than 450 °C	$k_2 = 0,12$ (g/(mg.giờ))	$q_e = 18,2$ mg/gam	0,95
	Than 600 °C	$k_2 = 0,15$ (g/(mg.giờ))	$q_e = 18,1$ mg/gam	0,93

#### 4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Các tính chất hóa lý như của than sinh học (hiệu suất thu hồi, TOC, pH, pH<sub>pzc</sub>, số nhóm  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) có nguồn gốc từ phân bò (Huyện Củ Chi, TP. Hồ Chí Minh) nung ở các nhiệt độ điều chế khác nhau đã được xác định. Kết quả cho thấy nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỷ lệ thuận với các thông số mmolOH<sup>-</sup>, pH<sub>pzc</sub>, pH và tương quan yếu với TOC. Các thông số hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học ở các mức nhiệt độ điều chế như 300, 450 và 600 °C cho kết quả dung lượng hấp phụ tối đa lần lượt 12,2; 21,9 và 21,6 mg/gam. Cả hai mô hình cân bằng đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$ . Mô hình động học giả bậc 2 phù hợp để giải thích quá trình động học hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò. Nghiên cứu cho thấy khả năng sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phụ phẩm chăn nuôi, cụ thể là phân bò, như vật liệu hấp phụ để xử lý  $\text{Cu}^{2+}$  trong nước thải là có khả thi.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Biati A., Moattar F., Karbassi A. R., and Hassani A. H. - Role of saline water in removal of heavy elements from industrial wastewaters, *International Journal of Environmental Research* **4** (1) (2010) 177-182.
2. Saha P. K. and Hossain M.D, "Assessment of Heavy Metal Contamination and Sediment Quality in the Buriganga River, Bangladesh," in *2011 2nd International Conference on Environmental Science and Technology*, 2011, pp. 384-388
3. Tran H.N., You S.-J., Chao H.-P. - Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar, *Waste Management & Research* **34** (2) (2016) 129-138.

4. Trazzi P.A., Leahy J.J., Hayes M.H.B., and Kwapinski W. - Adsorption and desorption of phosphate on biochars, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4** (2016) 37-46.
5. Zhou Z., Xu Z., Feng Q., Yao D., and Yu J. - Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar, *Journal of Cleaner Production* **187** (2018) 1-26.
6. Claudia Kammann, Jim Ippolito, Nikolas Hagemann, and Nils Borchard -Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse-gas burden – knowns, unknowns and future research needs, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* **25** (2) (2017) 114-139.
7. Kiran Y.K., Barkat A., Xiao-qiang C. - Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil, *Journal of Integrative Agriculture* **16** (3) (2017) 725-734.
8. CEN/TS 14429:2005 - Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, 2005.
9. Yoo G., Kim H., Chen J., Kim Y. - Effects of biochar addition on nitrogen leaching and soil structure following fertilizer application to rice paddy soil, *Soil Science Society of America Journal* **78** (3) (2014) 852-861.
10. Trần Thị Tú - Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu, *Tạp chí Khoa học – Đại học Huế* **120** (6) (2016) 233-247.
11. TCVN 8941:2011 - Chất lượng đất - Xác định cacbon hữu cơ tổng số - Phương pháp Walkley Black, 2011.
12. Cheung W.H., Lau S.S.Y., Leung S.Y., Ip A.W.M., McKay G. - Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20** (3) (2012) 515-523.
13. Xu X., Cao X., Zhao L., and Wang H. - Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, *Environment Science and Pollution Research* **20** (1) (2013) 358-368.
14. Jain C. K. - Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics, *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques* **46** (3) (2001) 419-434.
15. Lu X.Q., Bibby R.L., Ford R.B., Webster-Brown J.G. - Creating metal-spiked bed sediments: A case study from Orewa estuary, New Zealand, *Environmental Toxicology and Chemistry* **27** (10) (2008) 2088-2096.
16. Sangiunsak N. and Punrattanasin P. - Adsorption behavior of heavy metals on various soils, *Polish Journal of Environmental Studies* **23** (3) (2014) 853-865.
17. Xie J., Sun X., Yang D., and Cao R. - Combined toxicity of cadmium and lead on early life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, *ISJ - Invertebrate Survival Journal* **14** (2017) 210-220.
18. Yang X., Zhang S., Ju M., and Liu L. - Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation, *Applied Sciences* **2019** (9) 2-25.
19. Yavari S., Malakahmad A., and Sapari N.B. - Effects of production conditions on yield and physicochemical properties of biochars produced from rice husk and oil palm empty fruit bunches, *Environmental Science and Pollution Research* **23** (18) (2016) 1-13.

20. Zhang J., Huang B., Chen L., Li Y., Li W., Luo Z. - Characteristics of biochar produced from yak manure at different pyrolysis temperatures and its effects on the yield and growth of highland barley, *Journal Chemical Speciation & Bioavailability* **30** (1) (2018) 57-67.
21. Cantrell K.B., Hunt P.G., Uchimiya M., Novak J.M., Ro K.S. - Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar, *Bioresource Technology* **107** (2012) 419-428.
22. Kołodzinska D., Wnietrzak R., Leahy J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W., Hubicki Z. - Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chemical Engineering Journal* **197** (2012) 295-305.

## ABSTRACT

### EQUILIBRIUM AND KINETIC OF COPPER ADSORPTION ON LIVESTOCK WASTE DERIVED BIOCHAR

Nguyen Van Phuong\*, Nguyen Thi Cam Nhung, Lam Thi My Ngoc  
*Industrial University of Ho Chi Minh City*  
\*Email: [nvphccb@gmail.com](mailto:nvphccb@gmail.com)

Biochar derived from livestock waste is currently attracting much attention on their adsorption potential for environmental treatment. This study is to investigate the adsorption mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  from the solution by biochar derived from cow dung at different pyrolysis temperatures. Biochar was prepared at temperatures of 300, 450 and 600 °C, their physicochemical properties such as organic content of TOC, pH,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , number of functional groups  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  has been determined. Biochar was equilibrium with  $\text{Cu}^{2+}$  solution at different concentrations, ranging from 0 to 360 mg/L for about 12 hours. The  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption isotherms of biochar were prepared at 300 and 450 °C in accordance with the Langmuir model, while the Freundlich model is more suitable for biochar prepared at 600 °C. The maximum adsorption capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  for biochar is prepared at 300, 450 and 600 °C respectively 12.2; 21.8 and 21.6 mg/g. Kinetic survey showed that the adsorption process reached equilibrium after 5 hours and pseudo-second-order kinetic model was suitable to explain the kinetics of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on biochar. The results indicate that cow manure is waste that can be converted into biochar as an adsorbent to remove the toxicity of  $\text{Cu}^{2+}$  from the water environment.

*Keywords:* Biochar, cow dung,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption, equilibrium and kinetics.