

## STUDY ON ADSORPTION OF NITRATE BY WATER HYACINTH (*Eichhornia crassipes*) BIOCHAR

Nguyen Dat Phuong<sup>1,2\*</sup>, Do Thi My Phuong<sup>2</sup>, Nguyen Huu Chiem<sup>2</sup>,  
Pham Ngoc Thoa<sup>2</sup>, Lam Van Toan<sup>2</sup>, Nguyen Xuan Loc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mien Tay Construction University, Vietnam.

<sup>2</sup>Can Tho University, Vietnam

| ARTICLE INFO                                                                                                                               | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Received:</b> 09/11/2020</p> <p><b>Revised:</b> 30/01/2021</p> <p><b>Published:</b> 03/02/2021</p>                                   | <p>The purpose of the article is studying on adsorption capacity of nitrate ions in solutions by biochar prepared from water hyacinth under conditions including pH, adsorbent dosage, contact time and initial <math>\text{NO}_3^-</math> ion concentration. Experimental data were applied to apparent kinetic models (pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model); adsorption equilibrium according to Langmuir isotherm model and Freundlich adsorption isotherm model. The result of the maximum adsorption capacity of nitrate ions by water hyacinth biochar was <math>5.9597 \text{ mg g}^{-1}</math> at <math>\text{pH} = 4</math>; the adsorbent dosage was <math>1 \text{ g}</math>; the contact time was 120 minutes and the initial nitrate ion concentration in the solution was <math>50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}</math>. The removal of <math>\text{NO}_3^-</math> fitted both the pseudo-first-order model and pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm showed a better fit than the Freundlich isotherm. Thus, water hyacinth biochar can be used to treat nitrate ions in water or wastewater containing <math>\text{NO}_3^-</math> ions.</p> |
| <p><b>KEYWORDS</b></p> <p>Adsorption</p> <p>Freundlich</p> <p>Langmuir</p> <p><math>\text{NO}_3^-</math></p> <p>Water hyacinth biochar</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

## NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ NITRÁT BẰNG THAN SINH HỌC TỪ LỤC BÌNH

Nguyễn Đạt Phương<sup>1,2\*</sup>, Đỗ Thị Mỹ Phương<sup>2</sup>, Nguyễn Hữu Chiêm<sup>2</sup>,  
Phạm Ngọc Thoa<sup>2</sup>, Lâm Văn Toàn<sup>2</sup>, Nguyễn Xuân Lộc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Xây dựng Miền Tây

<sup>2</sup>Trường Đại học Cần Thơ

| THÔNG TIN BÀI BÁO                                                                                                                      | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 09/11/2020</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 30/01/2021</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 03/02/2021</p>                  | <p>Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion nitrat trong dung dịch bằng than sinh học được chế tạo từ lục bình theo các điều kiện bao gồm: pH, khối lượng than sinh học, thời gian tiếp xúc, nồng độ ion <math>\text{NO}_3^-</math> ban đầu. Dữ liệu thực nghiệm được áp dụng cho các mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2; cân bằng hấp phụ theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Kết quả dung lượng hấp phụ ion nitrat cực đại của than sinh học lục bình là <math>5,9597 \text{ mg g}^{-1}</math> ở <math>\text{pH} = 4</math>; khối lượng than là <math>1 \text{ g}</math>; thời gian tiếp xúc là 120 phút và nồng độ ion nitrat trong dung dịch là <math>50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}</math>. Việc loại bỏ ion <math>\text{NO}_3^-</math> phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2. Đường đẳng nhiệt Langmuir cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với đường đẳng nhiệt Freundlich. Tóm lại, than sinh học lục bình có thể được ứng dụng để xử lý ion nitrat trong nguồn nước hay nước thải có chứa ion <math>\text{NO}_3^-</math>.</p> |
| <p><b>TỪ KHÓA</b></p> <p>Hấp phụ</p> <p>Freundlich</p> <p>Langmuir</p> <p><math>\text{NO}_3^-</math></p> <p>Than sinh học lục bình</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

\* Corresponding author. Email: nguyendatphuong@mtu.edu.vn

## 1. Mở đầu

Theo báo cáo của Liên hợp quốc, tính đến năm 2019 thì tổng dân số thế giới là hơn 7,7 tỷ người và ước tính đến năm 2050 sẽ hơn 10 tỷ người. Cùng với đó, sự phát triển của ngành nông nghiệp và công nghiệp đã tác động đến chu trình nitơ, làm tăng nồng độ nitơ vô cơ trong các thủy vực. Nitơ dư thừa chủ yếu bắt nguồn từ phân bón đạm, phân động vật, chất thải đô thị và các cơ sở chế biến hóa chất thải trực tiếp nitrát vào đất hoặc nước [1]. Trong các sông, hồ, kênh nếu hàm lượng nitơ lớn hơn  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  và hàm lượng photpho lớn hơn  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  gây ra sự phú dưỡng. Nồng độ nitrát cao trong nước có thể đe dọa sức khỏe cộng đồng, chẳng hạn như gây ung thư, gây bệnh huyết sắc tố là tình trạng da xanh ở trẻ sơ sinh [2], tổn thương các mô thần kinh và nhận thức [3]. Hầu hết các công nghệ hiện có để loại bỏ nitrát trong môi trường nước, chẳng hạn như màng lọc và xử lý sinh học và hóa học rất tốn kém mà lại không hiệu quả. Hấp phụ là một phương pháp đơn giản và hiệu quả cao để xử lý ô nhiễm môi trường nước [4]. Than sinh học được sản xuất từ nhiệt phân sinh khối trong điều kiện hạn chế hoặc không có oxy [5] là vật liệu hấp phụ đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm và ứng dụng.

Lục bình là loài xâm lấn có tốc độ tăng trưởng rất nhanh, đạt 320 tấn sinh khối khô/ha/năm [6]. Với tốc độ tăng trưởng như vậy, lục bình có thể làm cản trở dòng chảy, ảnh hưởng đến giao thông đường thủy, làm giảm sự phát triển của thực vật thủy sinh khác và có thể giải phóng một lượng lớn các chất dinh dưỡng khi nó bị chết và phân rã. Do đó, việc nghiên cứu xử lý lục bình cần được thực hiện. Từ các lý do trên, than sinh học được chế tạo từ lục bình được thực hiện nhằm mục tiêu là khảo sát khả năng hấp phụ nitrát trong dung dịch.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Nguyên vật liệu

Than sinh học từ lục bình (*Eichhornia crassipes*) được chế tạo trong điều kiện nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$ .

Hóa chất được sử dụng gồm dung dịch  $\text{NO}_3^-$  được pha từ dung dịch chuẩn  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{NaOH}$  0,1 M;  $\text{HCl}$  0,1 M. Tất cả các hóa chất được sử dụng đều có xuất xứ Merck (Đức).

### 2.2. Sản xuất than sinh học

Lục bình được thu gom ở các kênh rạch phường 8, thành phố Vĩnh Long; sau đó được rửa sạch (loại bỏ rễ và lá), xay thành bột, và được nén viên. Than sinh học lục bình được điều chế bằng phương pháp nhiệt phân ( $700^\circ\text{C}$ ). Tốc độ nitơ được bơm vào lò nung 3 L/phút để loại bỏ không khí từ bên trong lò. Sau đó, nhiệt độ lò được nâng lên từ nhiệt độ phòng đến  $700^\circ\text{C}$  với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C/phút}$  [7]. Nhiệt độ được giữ ở nhiệt độ mong muốn trong 2 giờ và sau đó được làm mát đến nhiệt độ phòng. Đặc tính hóa lý của than sinh học lục bình được trình bày trên Bảng 1.

**Bảng 1. Tính chất hóa lý của than sinh học lục bình [7]**

| Năng suất <sup>a</sup><br>(%) | pH <sup>a</sup> | EC <sup>a</sup><br>( $\mu\text{S/cm}$ ) | CEC <sup>a</sup><br>( $\text{cmolc/kg}$ ) | Iodine <sup>a</sup><br>( $\text{mg/g}$ ) | VM/FC <sup>b</sup> | C/N   |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|-------|
| 39,5                          | 10,88           | 6.587,0                                 | 14,63                                     | 196,8                                    | 1,35               | 29,85 |

a - Giá trị trung bình của ba lần; b - Chất bay hơi/tỷ lệ các-bon cố định.

### 2.3. Xác định điểm điện tích không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Giá trị pH tại điểm điện tích bằng không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) của than sinh học được xác định bằng phương pháp của Balistrier and Muray [8]. Chuẩn bị dung dịch  $\text{NaCl}$  0,1 M, đo giá trị pH ban đầu ( $\text{pH}_i$ ) của  $\text{NaCl}$  0,1 M được điều chỉnh từ pH 2 đến pH 11 bằng cách cho thêm vào dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1 M hoặc  $\text{HCl}$  0,1 M. Cân 0,5 g than lục bình cho vào ống ly tâm, cho thêm vào 50 mL dung dịch  $\text{NaCl}$  0,1 M sau khi đã điều chỉnh pH. Chuyển các ống ly tâm vào máy lắc, lắc trong 24 giờ liên tục với tốc độ 190 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng giấy lọc Whatman có kích thước lỗ  $0,45 \mu\text{m}$  và đo pH sau cùng ( $\text{pH}_f$ ). Sự khác biệt giữa pH ban đầu ( $\text{pH}_i$ ) và pH sau cùng

( $pH_f$ ) là  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_i - pH_f$ ); vẽ đồ thị  $\Delta pH = f(pH_i)$ , điểm giao nhau của đường cong ( $\Delta pH$ ) và  $pH_i$  là  $pH_{pzc}$  của than sinh học lục bình.

#### 2.4. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 10 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , dùng NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M để thay đổi pH 2 đến 11. Cân 0,5 g than sinh học lục bình cho vào các ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và phân tích hàm lượng nitrat.

#### 2.5. Ảnh hưởng của khối lượng than sinh học lục bình

Thí nghiệm được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 5 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , dùng NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH = 4. Tiến hành cân 0,05 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và phân tích hàm lượng nitrat.

#### 2.6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thí nghiệm được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 11 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , dùng NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH = 4. Cân 1 g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc với tốc độ lắc 190 vòng/phút với thời gian từ 1 đến 360 phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và phân tích hàm lượng nitrat.

Các kết quả tối ưu thu được từ các thí nghiệm sơ bộ đã được sử dụng cho các nghiên cứu động học. Hai mô hình động học đã được sử dụng là động học biểu kiến bậc một và bậc hai.

*Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1:*

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

*Phương trình động học biểu kiến bậc 2:*

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

Trong đó:  $q_e$ ,  $q_t$  lần lượt là dung dịch hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1 ( $\text{phút}^{-1}$ ),  $k_2$  là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2 ( $\text{g/mg/phút}$ ).

#### 2.7. Ảnh hưởng của nồng độ ion nitrat ban đầu

Thí nghiệm được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 9 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch ion nitrat có nồng độ từ 10 đến  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , dùng NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M để điều chỉnh pH = 4. Tiến hành cân 1g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL các dung dịch ở các nồng độ trên đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ lắc 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và phân tích hàm lượng nitrat.

Các kết quả tối ưu thu được từ các thí nghiệm sơ bộ đã được sử dụng cho các nghiên cứu đẳng nhiệt. Cân bằng hấp phụ sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich.

*Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:*

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Trong đó:  $K_L$ : Hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir;  $q_e$ : Dung lượng hấp phụ ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{\max}$ : Dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$ : Nồng độ dung dịch hấp phụ.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Trong đó:  $K_F$ : Hằng số hấp phụ Freundlich;  $1/n$ : Có thể được tính toán từ slope và intercept của phương trình  $\ln q_e$  và  $\ln C_e$ .

#### Phân tích sai số:

Để tìm ra các mô hình đẳng nhiệt và động học phù hợp nhất, hàm sai số đã được sử dụng là hệ số xác định ( $R^2$ ). Trong mỗi trường hợp, các thông số được xác định bằng cách giảm thiểu các hàm lỗi tương ứng bằng cách sử dụng Solver add-in Excel. Dưới đây là các biểu thức tính toán của các hàm lỗi được sử dụng.

$$R^2 = \frac{q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}}^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}})^2 + (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2} \quad (5)$$

Trong đó:  $n$ : Số lượng điểm;  $q_{e,\text{exp}}$ : Khả năng hấp phụ theo thí nghiệm ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{e,\text{cal}}$ : Khả năng hấp phụ theo tính toán ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $\bar{q}_{e,\text{cal}}$ : Khả năng hấp phụ theo tính toán trung bình ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 2.8. Phương pháp phân tích

- pH đo bằng máy pH METER HM-31P.
- $\text{NO}_3^-$  phân tích bằng phương pháp Salicylate, APHA (Máy HITACHI U-2900 - Japan).

### 2.9. Phương pháp xử lý số liệu

Lượng  $\text{NO}_3^-$  hấp phụ trên trọng lượng than sinh học ở trạng thái cân bằng và hiệu quả loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (6)$$

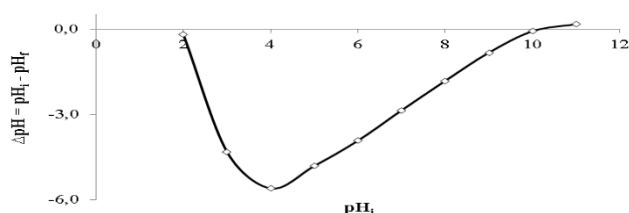
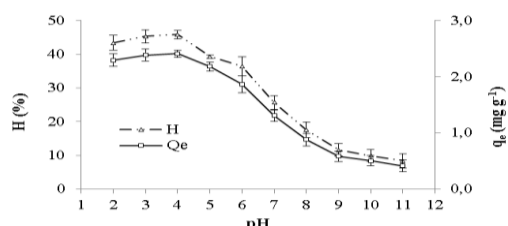
$$H = \frac{100(C_o - C_e)}{C_o} \quad (7)$$

Trong đó:  $q_e$ : Dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $m$ : Khối lượng than (g);  $C_o$ : Nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ : Nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$ : Thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (ml);  $H$ : Hiệu suất hấp phụ (%).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. $\text{pH}_{\text{pzc}}$ của than sinh học lục bình

Điểm của điện tích bằng không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) có thể được định nghĩa là pH mà tại đó bề mặt của chất hấp phụ là trung tính, tức là, chứa cùng một lượng các hàm bề mặt tích điện dương so với các điện tích âm. Theo Tan, X., *et al.* [9], khi  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  bề mặt than mang điện tích dương, quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế trao đổi ion chiếm ưu thế hơn so với cơ chế hút tĩnh điện, cụ thể ion  $\text{H}^+$  trong nhóm chức axit ( $\text{R-COOH}$ ), hoặc ion  $\text{Na}^+$  trong muối axit ( $\text{R-COONa}$ ) trên than đã trao đổi ion với ion  $\text{NH}_4^+$  theo phản ứng sau:  $\text{RCOOH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{RCOONH}_4^+ + \text{H}^+$  hoặc  $\text{RCOONa} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{RCOONH}_4^+ + \text{Na}^+$ . Tuy nhiên, khi  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  bề mặt than mang điện tích âm, quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế hút tĩnh điện chiếm ưu thế hơn so với cơ chế trao đổi ion. Hình 1 cho thấy ở nồng độ  $\text{NaCl}$  0,1M, giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của than sinh học là 10,1.

Hình 1. Đồ thị xác định  $pH_{pzc}$  của than sinh học lục bình

Hình 2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ

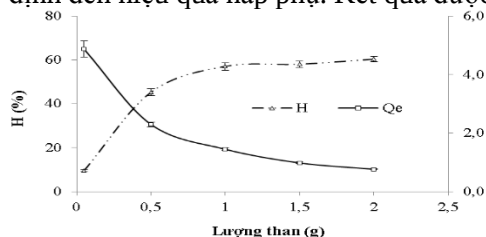
### 3.2. Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion nitrát của than sinh học. Kết quả được trình bày ở Hình 2.

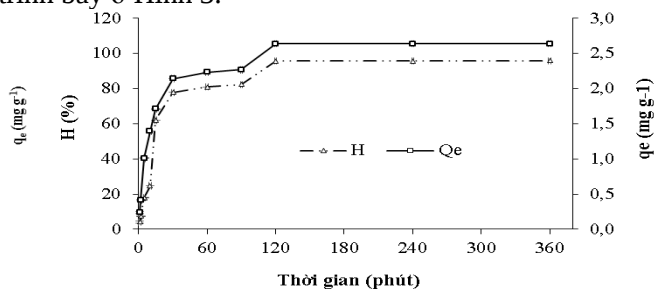
Kết quả Hình 2 cho thấy khi pH dung dịch tăng từ 2 ÷ 4 thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ nitrát tăng nhẹ nhưng không có sự khác biệt có ý nghĩa 5%; tại pH = 4 với dung lượng hấp phụ đạt  $2,41 \text{ mg g}^{-1}$ , hiệu suất hấp phụ nitrát đạt 45,9 % là cao nhất. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Fidel *et al.* [1] khi sử dụng than sinh học gỗ sồi đỏ và thân cây ngô ở nhiệt độ nhiệt phân  $600^\circ\text{C}$  để hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  thì dung lượng hấp phụ cực đại là  $(1,4 \div 1,5 \text{ mg g}^{-1})$  trong khoảng pH (3,5 ÷ 4). Điều này có thể giải thích bởi  $pH_{pzc}$  của than sinh học lục bình là 10,1 lớn hơn pH của dung dịch bị hấp phụ nên điện tích bề mặt của than mang điện tích dương. Do đó pH của dung dịch bị hấp phụ càng nhỏ thì khả năng hấp phụ của than càng lớn bởi vì chất bị hấp phụ mang điện tích âm ( $\text{NO}_3^-$ ). Khi pH tăng, nồng độ  $\text{OH}^-$  tăng; do đó, bề mặt than sinh học tích điện cùng dấu với  $\text{NO}_3^-$  dẫn đến tác dụng đẩy nên dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ giảm. Tại pH = 11, dung lượng hấp phụ nitrát là  $0,5 \text{ mg g}^{-1}$  và hiệu suất hấp phụ nitrát là 8,30 % là thấp nhất. Khi pH lớn hơn 7, có một sự cạnh tranh giữa  $\text{OH}^-$  và  $\text{NO}_3^-$ , dẫn đến giảm khả năng hấp phụ  $\text{NO}_3^-$ ; điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Chintala *et al.* [5]. Kết quả trên cho thấy giá trị pH = 4 là tốt cho hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình, nên được chọn để thực hiện các thí nghiệm hấp phụ nitrát tiếp theo.

### 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng than sinh học lục bình

Bên cạnh điều kiện pH, khối lượng vật liệu hấp phụ cũng là một trong những yếu tố quyết định đến hiệu quả hấp phụ. Kết quả được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng than lên khả năng hấp phụ



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên khả năng hấp phụ

Qua đồ thị Hình 3 cho thấy khi tăng khối lượng than sinh học thì hiệu suất hấp phụ nitrát tăng từ  $9,59 \div 60,39 \%$ . Ngược lại, dung lượng hấp phụ giảm dần từ  $4,87 \div 0,77 \text{ mg g}^{-1}$ , kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Zhao *et al.*, [10]. Điều này có thể giải thích rằng, khi tăng khối lượng chất hấp phụ thì số tâm hấp phụ tăng. Nhưng khi khối lượng chất hấp phụ tăng tới ngưỡng nào đó thì số tâm hấp phụ tính trên khối lượng chất hấp phụ bị giảm. Cụ thể, khi khối lượng tăng từ 0,05 ÷ 2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng từ  $9,59 \div 60,39 \%$  và dung lượng hấp phụ giảm từ  $4,87 \div 0,77 \text{ mg g}^{-1}$ . Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Hafshejania *et al.* [11]. So với than sinh học

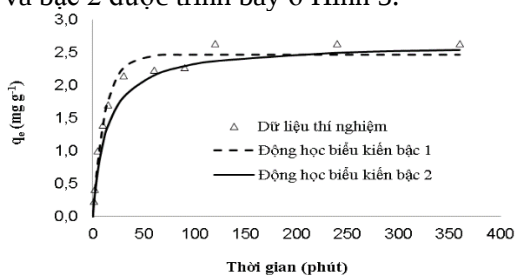
bã mía biến tính thì than sinh học lục bình có hiệu suất hấp phụ thấp hơn, điều này có thể là do than sinh học bã mía biến tính có nhiều vị trí hấp phụ hơn. Để xác định khối lượng hấp phụ tốt nhất, sử dụng thống kê với phép kiểm định Tukey ở mức 5 %; kết quả cho thấy, ở các khối lượng 1 g, 1,5 g và 2 g thì hiệu suất hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình lần lượt là 57,09 %, 58,06 % và 60,39 % không khác biệt về mặt thống kê ( $p > 0,05$ ); kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Yang L., *et al.* [12]. Vì vậy, khối lượng than sinh học lục bình là 1 g được chọn bố trí các thí nghiệm hấp phụ nitrát tiếp theo.

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

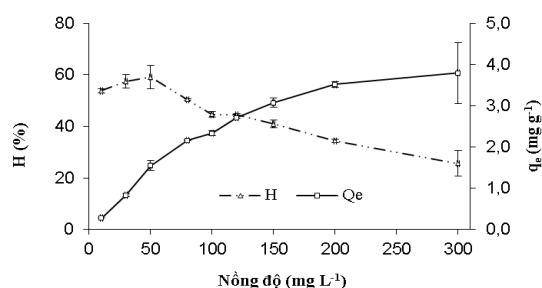
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian được thể hiện qua đồ thị Hình 4.

Qua đồ thị Hình 4 dễ thấy quá trình hấp phụ xảy ra hai giai đoạn: Giai đoạn đầu, tốc độ hấp phụ nhanh (1 ÷ 120 phút) và giai đoạn tiếp theo chậm hơn (120 ÷ 360 phút). Ở giai đoạn đầu, tốc độ hấp phụ nhanh có thể do tâm hấp phụ nhiều và gradient nồng độ của  $\text{NO}_3^-$  và pha rắn của than sinh học cao. Sau đó, tốc độ hấp phụ giảm chậm gần như đạt cân bằng. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Hafshejania *et al.* [11] và Zhao *et al.* [10], sự hấp phụ ammonium cũng có hai giai đoạn: Tốc độ hấp phụ nhanh ở giai đoạn đầu rồi chậm dần và đạt cân bằng. Tuy nhiên trong nghiên cứu của Hafshejania *et al.* [11] thì quá trình cân bằng diễn ra nhanh ở phút thứ 60. Sự chênh lệch tốc độ hấp phụ có thể là do trong nghiên cứu của Hafshejania *et al.* [11] chỉ dùng 0,1 g than sinh học bã mía biến tính dẫn đến số tâm hấp phụ ít nên quá trình cân bằng hấp phụ diễn ra nhanh. Theo kết quả phân tích thống kê với phép kiểm định Tukey ở mức 5%, hiệu suất hấp phụ ở các khoảng thời gian 120 phút, 240 phút và 360 phút lần lượt là 95,73 %, 95,74 % và 95,83 % không khác biệt về mặt thống kê. Từ kết quả của thí nghiệm này, thời gian 120 phút được chọn để tiến hành các thí nghiệm hấp phụ nitrát tiếp theo.

Kết quả sự hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình theo hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Động học hấp phụ của nitrát



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ nitrát ban đầu lên khả năng hấp phụ

Bảng 2. Các thông số động học hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình

| Động học biểu kiến bậc 1                    |                                             |                                    |       | Động học biểu kiến bậc 2                 |                                          |                                 |       |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|-------|
| $q_e, \text{exp}$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $q_e, \text{cal}$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $k_1$<br>( $1 \text{ phút}^{-1}$ ) | $R^2$ | $q_e, \text{cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $q_e, \text{cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $k_2$<br>( $\text{g/mg/phút}$ ) | $R^2$ |
| 2,469                                       | 2,469                                       | 0,083                              | 0,971 | 2,541                                    | 2,638                                    | 0,028                           | 0,961 |

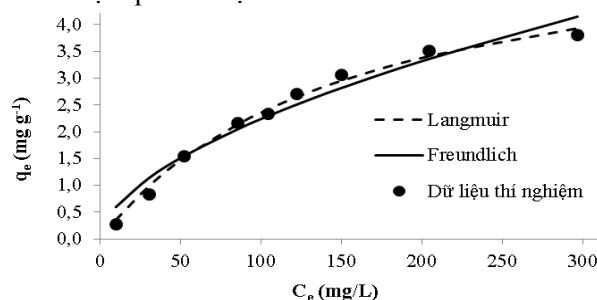
Bảng 2 cho thấy kết quả động học biểu kiến bậc 1 ( $R^2 = 0,971$ ) và bậc 2 ( $R^2 = 0,961$ ) chứng tỏ quá trình hấp phụ ion  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2.

### 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ nitrát ban đầu

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ nitrát ban đầu đến khả năng hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình được thể hiện qua biểu đồ Hình 6.

Biểu đồ Hình 6 cho thấy, khi tăng nồng độ dung dịch nitrat ban đầu ( $10 \div 300 \text{ mg L}^{-1}$ ) thì dung lượng hấp phụ tăng ( $0,28 \div 3,8 \text{ mg g}^{-1}$ ) nhưng hiệu suất hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  lại giảm mạnh ( $59,08 \div 25,59\%$ ), phù hợp với nghiên cứu của Zhao *et al.* [10]. Kết quả này cũng cho thấy rằng, khả năng hấp phụ nitrat của than sinh học lục bình phụ thuộc vào nồng độ nitrat ban đầu. Từ kết quả trên có thể kết luận nồng độ dung dịch ở  $50 \text{ mg L}^{-1}$  là tối ưu nhất cho hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình.

Kết quả khảo sát sự phù hợp của quá trình hấp phụ nitrat trên hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich thể hiện qua đồ thị Hình 7.



Hình 7. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Bảng 3. Các thông số mô hình hấp phụ đẳng nhiệt nitrat

| Langmuir   | $K_L (\text{L mg}^{-1})$ | $q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$ | $R^2$  |
|------------|--------------------------|-------------------------------|--------|
|            | 0,0065                   | 5,9597                        | 0,9922 |
| Freundlich | $K_F$                    | $n$                           | $R^2$  |
|            | 0,0278                   | 0,9932                        | 0,9591 |

Kết quả phân tích theo mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich có hệ số tương quan lần lượt là  $R^2 = 0,9922$  và  $R^2 = 0,9591$ . Điều này chứng tỏ sự hấp phụ ion nitrat trong dung dịch của than sinh học lục bình được mô tả theo đường đẳng nhiệt Langmuir cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với mô hình Freundlich, hay nói cách khác quá trình hấp phụ ion  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình là hấp phụ đơn lớp và hấp phụ trong điều kiện bề mặt vật liệu không đồng nhất. Dung lượng hấp phụ lớn nhất theo mô hình Langmuir của than sinh học lục bình là  $5,9597 \text{ mg g}^{-1}$  phù hợp với nghiên cứu của Divband L. [13].

#### 4. Kết luận

Than sinh học được sản xuất từ lục bình hấp phụ được ion  $\text{NO}_3^-$  trong dung dịch, dung lượng hấp phụ cực đại của than sinh học lục bình là  $5,9597 \text{ mg g}^{-1}$ . Giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ nitrat của than sinh học lục bình là pH = 4, khối lượng than sinh học lục bình tối ưu cho quá trình hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  là 1g; thời gian tối ưu cho quá trình phản ứng hấp phụ là 120 phút và nồng độ nitrat đầu vào là  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Khi nồng độ dung dịch ban đầu tăng thì hàm lượng nitrat hấp phụ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  lại giảm mạnh ở nồng độ từ  $80 \div 300 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ , sự hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình phù hợp với động học biểu kiến bậc một và bậc hai. Hiệu suất loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  cao nhất của than sinh học lục bình ở nồng độ  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  là 59,08%. Sự hấp phụ ion nitrat trong dung dịch của than sinh học lục bình được mô tả theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $R^2 = 0,9932$ ) cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,9591$ ).

#### Lời cảm ơn

Đề tài này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ Chính phủ Nhật Bản.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. B. Fidel, D. A. Laird, and K. A. Spokas, "Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent," *Nature Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp.1-10, 2018.
- [2] J. A. Camargo, and Á. Alonso, "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment," *Environment International*, vol. 32, no. 6, pp. 831-849, 2006.
- [3] W. K. Lefferts, W. E. Hughes, C. N. White, T. D. Brutsaert, and K. S. Heffernan, "Effect of acute nitrate supplementation on neurovascular coupling and cognitive performance in hypoxia," *Applied Physiology Nutrition and Metabolism*, vol. 41, no. 2, pp. 133-141, 2016.
- [4] A. Olgun, N. Atar, and S. Wang, "Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, pp. 108-119, 2013.
- [5] R. Chintala, J. Mollinedo, T. E. Schumacher, S. K. Papiernik, D. D. Malo, D. E. Clay, S. Kumar, and D. W. Gulbrandson, "Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis," *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 179, no. 2-13, pp. 250-257, 2013.
- [6] C. C. Gunnarsson, and C. M. Petersen, "Water hyacinths as a resource in agriculture and energy production: a literature review," *Waste Manag*, vol. 27, no. 1, pp. 117-129, 2007.
- [7] L. X. Nguyen, P. T. M. Do, C. H. Nguyen, R. Kose, T. Okayama, T. N. Pham, P. D. Nguyen, and T. Miyanishi, "Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam," *Bioresources*, vol. 13, pp. 7325-7344, 2018.
- [8] L. Balistrieri, and J. Murray, "The Surface Chemistry of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) in Major Ion Seawater," *American Journal of Science*, vol. 281, pp. 788-806, 1981.
- [9] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70-85, 2015.
- [10] H. Zhao, Y. Xue, L. Long, and X. Hu, "Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals," *Water Science & Technology*, vol. 77, no. 2, pp. 548-554, 2018.
- [11] L. D. Hafshejania, A. Hooshmanda, A. A. Naseria, A. Soltani Mohammadia, F. Abbasi, and A. Bhatnagar, "Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane," *Ecological Engineering*, vol. 95, pp. 101-111, 2016.
- [12] L. Yang, M. Y. I., Ping Xu, X. Zhao, H. Bai, and H. Li, "Characteristics of Nitrate Removal from Aqueous Solution by Modified Steel Slag," *Water*, vol. 9, no. 10, p. 757, 2017.
- [13] L. Divband, "Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar," *Ecological Engineering*, vol. 59, pp. 101-111, 2016.