

# ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU TỪ TÍNH $Fe_2O_3$ /BIOCHAR BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG LOẠI BỎ $Cu^{2+}$ TRONG NƯỚC

Đặng Kim Tại<sup>1</sup> và Huỳnh Thị Tú Anh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Sư phạm Khoa học tự nhiên, Trường Sư phạm, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Trung học phổ thông Cà Mau, tỉnh Cà Mau, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ: Đặng Kim Tại, Email: dktai@dthu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 18/01/2024; Ngày nhận chỉnh sửa: 17/02/2024; Ngày duyệt đăng: 26/02/2024

## Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vỏ củ ấu nghiền nhuyễn được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu và vật liệu biochar từ tính được điều chế bằng cách đồng thủy nhiệt vỏ củ ấu và  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Các kỹ thuật phân tích phổ XRD, FT-IR, EDX, hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$ , hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu  $Fe_2O_3$ /Biochar. Quá trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt đã tạo ra  $Fe_2O_3$  phủ lên bề mặt biochar. Sự có mặt của  $Fe_2O_3$  đã làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu  $Fe_2O_3$ /Biochar đáng kể so với vỏ củ ấu ban đầu. Hiệu suất loại bỏ  $Cu^{2+}$  của vật liệu đạt 89,96% ở nồng độ 50mg/L và pH 6. Quá trình hấp phụ  $Cu^{2+}$  tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và mô hình động học bậc 2. Kết quả cho thấy vật liệu từ tính  $Fe_2O_3$ /biochar có chi phí thấp, loại bỏ  $Cu^{2+}$  ra khỏi nước nhanh chóng và hiệu quả.

**Từ khóa:** Biochar từ tính,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe_2O_3$ /biochar, vỏ củ ấu.

## MAGNETIC $Fe_2O_3$ /BIOCHAR COMPOSITE PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD FOR $Cu^{2+}$ REMOVAL IN WATER

Dang Kim Tai<sup>1\*</sup> and Huynh Thi Tu Anh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Natural Sciences Teacher Education, School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam

<sup>2</sup>Ca Mau High School, Ca Mau province, Vietnam

\*Corresponding author: Dang Kim Tai, Email: dktai@dthu.edu.vn

Article history

Received: 18/01/2024; Received in revised form: 17/02/2024; Accepted: 26/02/2024

## Abstract

In this study, pureed water caltrop shell is used as the raw, and magnetic biochar composite is prepared by co-hydrothermal of water chestnut Trapa and  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . XRD, EDX, SEM, FT-IR,  $N_2$ -isothermal adsorption and desorption, and scanning electron microscope (SEM) techniques showed the successful synthesis of  $Fe_2O_3$ /Biochar composite. Synthesizing the material by hydrothermal method created  $Fe_2O_3$  to cover the biochar surface. The presence of  $Fe_2O_3$  has significantly increased the surface area of the magnetic biochar material, which is conducive to the recycling of biochar.  $Cu^{2+}$  removal efficiency reached 89,96% at concentration of 50mg/L and pH 6. The  $Cu^{2+}$  adsorption process follows the Langmuir isotherm adsorption model and the second-order kinetic model. The results show that this low-cost magnetic biochar is capable of removing  $Cu^{2+}$  from aqueous solution quickly and effectively.

**Keywords:**  $Cu^{2+}$ ,  $Fe_2O_3$ /biochar, magnetic biochar, water chestnut Trapa.

DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1239>

Trích dẫn: Đặng, K. T., & Huỳnh, T. T. A. (2024). Điều chế vật liệu từ tính  $Fe_2O_3$ /Biochar bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng loại bỏ  $Cu^{2+}$  trong nước. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 99-107. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1239>.

Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

## 1. Đặt vấn đề

Ngày nay, cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp thì nguồn nước cũng bị ô nhiễm hóa chất nặng nề. Theo số liệu thống kê của Bộ Tài nguyên và Môi trường, tỷ lệ các khu công nghiệp có trạm xử lý nước thải tập trung chỉ chiếm 66%, nhiều khu công nghiệp đã đi vào hoạt động mà hoàn toàn chưa triển khai xây dựng hệ thống xử lý nước thải hoặc có nhưng không vận hành, hay vận hành không hiệu quả hoặc xuống cấp. Trong khi đó, theo ước tính có khoảng 70% trong số hơn một triệu mét khối nước thải hằng ngày, đem phát sinh từ các khu công nghiệp được xả thẳng ra nguồn tiếp nhận mà không qua xử lý (Hân, 2021).

Nước thải từ các hoạt động sản xuất công nghiệp, chưa được xử lý, hoặc xử lý chưa đạt yêu cầu đã thải ra ngoài môi trường, khiến nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng. Copper (đồng) là một trong những nguyên tố kim loại nặng, gây nguy hại cho sức khỏe con người. Copper được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp kim loại nhưng kim loại nặng này được coi là mối nguy hại về độc tính sinh thái do sự tích tụ ngày càng tăng của nó trong các sinh vật và con người. (Musztyfaga & cs., 2014).

Một số phương pháp đã được sử dụng để loại bỏ các ion copper khỏi nước thải của các ngành công nghiệp khác nhau, bao gồm trao đổi ion, thẩm thấu ngược, kết tủa, điện phân, chất keo tụ polymer, phương pháp sinh hóa, hấp phụ và lọc màng. Trong số đó, phương pháp hấp phụ có một số ưu điểm so với các phương pháp khác, bao gồm hiệu quả loại bỏ cao, chi phí thấp, vận hành dễ dàng và thân thiện với môi trường (Trần, 2013; Jain & cs., 2016).

Hiện nay, than sinh học đã được phát triển thông qua quá trình carbon hóa sinh khối và sau đó được sử dụng làm điện cực để lưu trữ năng lượng và làm vật liệu hấp phụ chất kháng sinh (Rajendran & cs., 2019; Zhou & cs., 2021). Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của than sinh học chưa biến tính thường khá thấp và những nhược điểm của chúng như kích thước hạt nhỏ và mật độ thấp khiến chúng khó tách khỏi dung dịch chất xử lý. Vật liệu từ tính  $Fe_2O_3$ /biochar không chỉ nâng cao khả năng hấp phụ chất ô nhiễm mà còn có khả năng thu hồi sau khi hấp phụ bằng cách sử dụng từ trường ngoài (Thines & cs., 2017; Li & cs., 2020). Shan & cs. đã điều chế than sinh học từ tính

bằng phương pháp nghiền bi cho hiệu suất loại bỏ carbamazepine cao (Shan & cs., 2016). Tuy nhiên, liên kết giữa  $Fe_3O_4$  và than sinh học rất yếu, gây khó khăn cho việc đảm bảo khả năng tái sử dụng của than sinh học từ tính. Anfar & cs. (2020) đã tổng hợp  $Fe_2O_3$ /biochar có sự hỗ trợ của vi sóng để loại bỏ các dược phẩm chống viêm không steroid. Than sinh học biến tính bằng  $Fe_2O_3$  để loại bỏ Pyridin và Quinolin (Xu & cs., 2017), hỗn hợp  $Fe_2O_3$ /than sinh học từ tính được điều chế trong môi trường muối nóng chảy để loại bỏ kháng sinh trong nước (Liang & cs., (2022). Do đó, việc kết hợp môi trường từ tính ( $Fe_2O_3$ ) với sinh khối (vỏ củ ấu) không chỉ nâng cao hiệu suất hấp phụ mà còn tận dụng được nguồn nguyên liệu củ ấu dồi dào, giá thành thấp, có thể mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực hấp phụ để xử lý môi trường.

Trong nghiên cứu này, vật liệu từ tính  $Fe_2O_3$ /biochar có nguồn gốc từ vỏ củ ấu đã được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt và sau đó được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ  $Cu^{2+}$  khỏi nước. Các tính chất hóa lý của vật liệu được khảo sát bằng các phổ XRD, FT-IR, EDX, SEM và BET. Khả năng hấp phụ ion  $Cu^{2+}$  trong môi trường nước của vật liệu từ tính  $Fe_2O_3$ /biochar trong các điều kiện khác nhau như pH của dung dịch, thời gian hấp phụ cũng đã được nghiên cứu, đồng thời đường đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ cũng được áp dụng để nghiên cứu các đặc tính hấp phụ.

## 2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn vỏ củ ấu được lấy ở huyện Lập Vò - Đồng Tháp, sau khi đã loại bỏ phần xơ, rửa sạch bằng nước nhiều lần, phơi khô vỏ củ ấu ở ngoài trời trong 2 ngày dưới ánh nắng mặt trời và nghiền nhuyễn thành bột, sau đó sấy khô bột này ở  $105^\circ C$  đến khối lượng không đổi, cho vào bình bảo quản dùng làm nguồn nguyên liệu ban đầu gọi là bột vỏ củ ấu (VA).

### 2.2. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất phân tích được sử dụng mà không cần tinh chế như: hydrochloric acid (Merck), sodium hydroxide (Merck), iron (III) chloride hexahydrate (Merck), Dung dịch chuẩn  $Cu^{2+}$  (Merck).

### 2.3. Phương pháp điều chế

Hòa tan 16g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O trong 50mL nước cất, thêm 5,0g bột vỏ củ ấu (VA) và khuấy từ trong 60 phút. Hỗn hợp được cho vào bình bình teflon có thể tích 100mL đặt trong tủ sấy. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 180°C trong 12 giờ. Sau đó để nguội mẫu đến nhiệt độ phòng, đem lọc qua giấy lọc có kích thước 110 μm để lấy chất rắn, rửa lại với nước cất nhiều lần đến môi trường trung tính, thu được chất rắn. Sấy khô chất rắn ở 60°C trong 12 giờ được vật liệu hấp phụ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Biochar vỏ củ ấu (ký hiệu là BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 2.4. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi trên thiết bị EMPYREAN của PANalytical với tia phát xạ Cu-Kα công suất 5 KVA, góc quét từ 10°-70° nhằm xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Phổ EDX được đo trên thiết bị H7593. Ảnh SEM được chụp trên thiết bị S-4800. Phổ FT-IR được ghi trên máy IRAffinity-1S, Shimadzu, Japan. Diện tích bề mặt riêng được xác định qua chụp BET trên máy Micromeritics Tristar 3000 Instrument (USA) ở nhiệt độ T = 37,35 K.

### 2.5. Đánh giá sự hấp phụ của vật liệu điều chế

Cho 0,1g BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vào 50mL dung dịch Cu<sup>2+</sup> ở các nồng độ và pH khác nhau. Khuấy trộn hỗn hợp trên máy lắc tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong các khoảng thời gian khác nhau. Sau quá trình hấp phụ, vật liệu hấp phụ được lọc tách và đo nồng độ Cu<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch lọc bằng phổ AAS-600 (Mỹ).

Hiệu suất hấp phụ H% và dung lượng hấp phụ q<sub>t</sub> (mg/g) tại thời điểm t được tính theo công thức (1) và (2). Dung lượng hấp phụ tại cân bằng, q<sub>e</sub> (mg/g), được tính bởi phương trình 3.

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Trong đó C<sub>0</sub> (mg/L) là nồng độ của Cu<sup>2+</sup> ban đầu; C<sub>t</sub>, C<sub>e</sub> (mg/L) lần lượt là nồng độ của Cu<sup>2+</sup> tại thời điểm t (phút), và tại cân bằng; V (L) là thể tích dung dịch Cu<sup>2+</sup>; m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

### 2.6. Đẳng nhiệt hấp phụ

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (4)$$

Trong đó: q<sub>m</sub> là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K<sub>L</sub> là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ.

Từ giá trị K<sub>L</sub>, xác định được tham số cân bằng R<sub>L</sub> qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Trong đó: R<sub>L</sub> là tham số cân bằng, K<sub>L</sub> là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) và C<sub>0</sub> là nồng độ ban đầu của chất hấp phụ (mg/L). Tham số R<sub>L</sub> cho biết dạng và bản chất của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, cụ thể: không phù hợp (R<sub>L</sub> > 1), tuyến tính (R<sub>L</sub> = 1), phù hợp (0 < R<sub>L</sub> < 1) và không thuận nghịch (R<sub>L</sub> = 0). Do đó, tham số R<sub>L</sub> chính là cơ sở để lựa chọn chất hấp phụ thích hợp cho hệ hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính

$$\lg(q_e) = \lg(K_F) + \frac{1}{n} \lg(C_e) \quad (7)$$

Trong đó: K<sub>F</sub> và 1/n là các hằng số kinh nghiệm Freundlich. Khi giá trị n < 1 thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Nếu giá trị n > 1 có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi n = 1, quá trình hấp phụ là không thuận nghịch.

### 2.7. Động học hấp phụ

Phương trình biểu kiến bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (8)$$

Trong đó: q<sub>e</sub> và q<sub>t</sub> (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t; k<sub>1</sub> là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1 (giây<sup>-1</sup> hoặc phút<sup>-1</sup>).

Phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2:

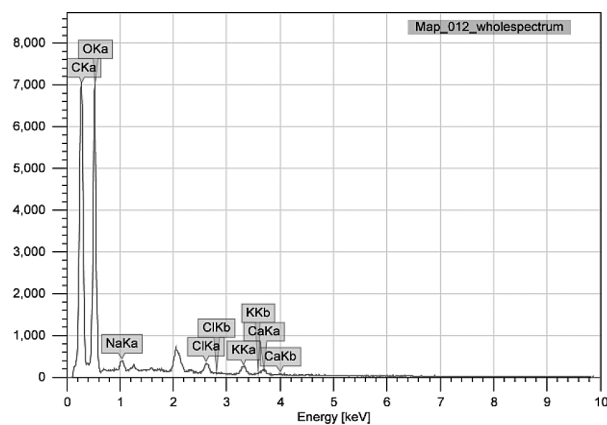
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{2,2} \cdot q_e^2} \quad (9)$$

Trong đó: k<sub>2,2</sub> là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2 (g.mg<sup>-1</sup>.giây<sup>-1</sup>)

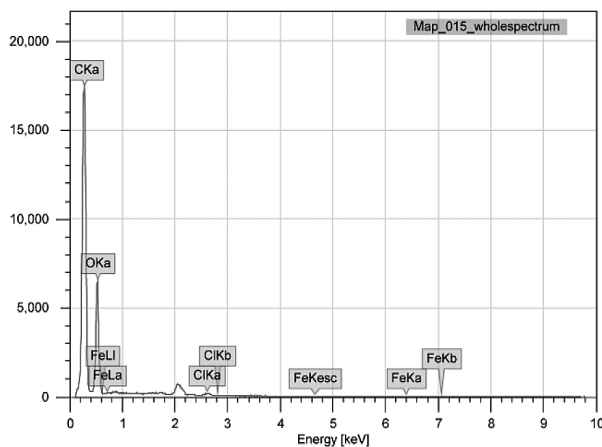
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Tính chất lý hóa của các biochar điều chế

Phổ EDX của mẫu vỏ củ ấu (VA) và  $Fe_2O_3$ /Biochar vỏ củ ấu ( $BC-Fe_2O_3$ ) ở Hình 1 cho thấy cả hai mẫu đều chứa chủ yếu C, O và Cl. Sau khi điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện thích hợp, thành phần các nguyên tố trong mẫu  $BC-Fe_2O_3$  có xuất hiện thêm nguyên tố iron (1,21%) so với mẫu VA. Sự thay đổi hàm lượng C và H của  $Fe_2O_3$ /biochar do sự đứt gãy liên kết hóa học và sự biến đổi vật chất trong biochar vỏ củ ấu. Nhìn chung, hàm lượng iron tăng sẽ làm giảm hàm lượng C và H. Vì vậy, iron đã được đưa vào than sinh học.



a)

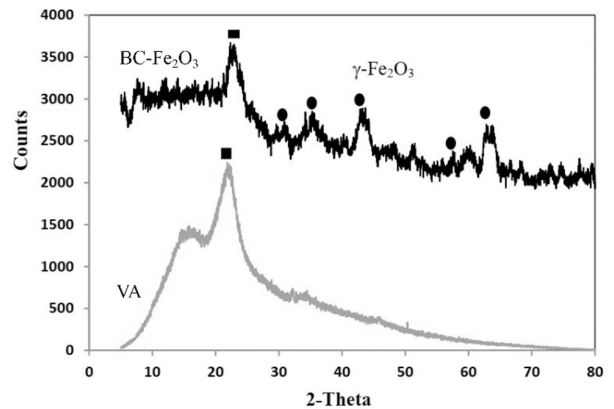


b)

**Hình 1. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của VA (a) và  $BC-Fe_2O_3$  (b).**

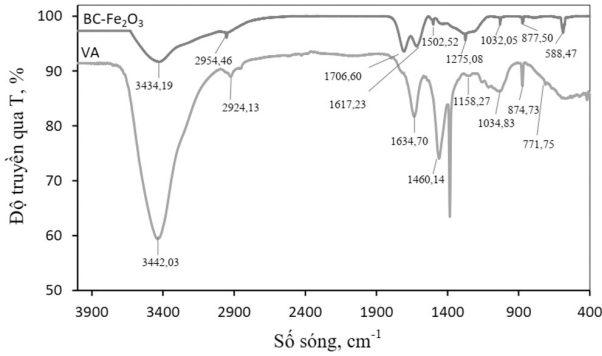
Để xác nhận sự tồn tại của các hạt nano  $Fe_2O_3$  trên biochar, cấu trúc pha của mẫu VA và  $BC-Fe_2O_3$  đã được nghiên cứu qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

và kết quả được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy có một số peak đặc trưng trên đường cong của  $Fe_2O_3$ /biochar. Giảm đồ XRD của biochar nguyên chất chủ yếu chứa peak carbon ( $24,14^\circ$ ), còn giảm đồ XRD của  $Fe_2O_3$ /biochar ngoài đỉnh nhiễu xạ ở góc  $24,14^\circ$  còn có thêm các đỉnh nhiễu xạ ở góc  $2\theta$ :  $30,2^\circ$ ;  $35,3^\circ$ ;  $43,2^\circ$ ;  $57,3^\circ$ ;  $62,9^\circ$ . Đây là các peak đặc trưng cho cấu trúc của  $\gamma-Fe_2O_3$ . Như vậy, các hạt  $Fe_2O_3$  bám trên biochar, kết quả này phù hợp với công trình nghiên cứu của Zhang (2013).

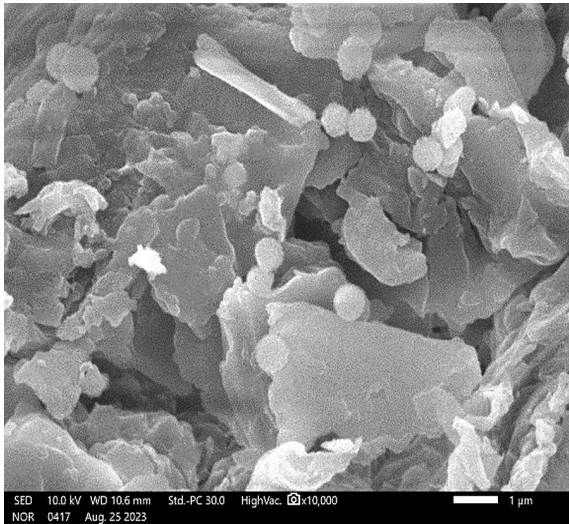


**Hình 2. Phổ XRD của mẫu VA và  $BC-Fe_2O_3$**

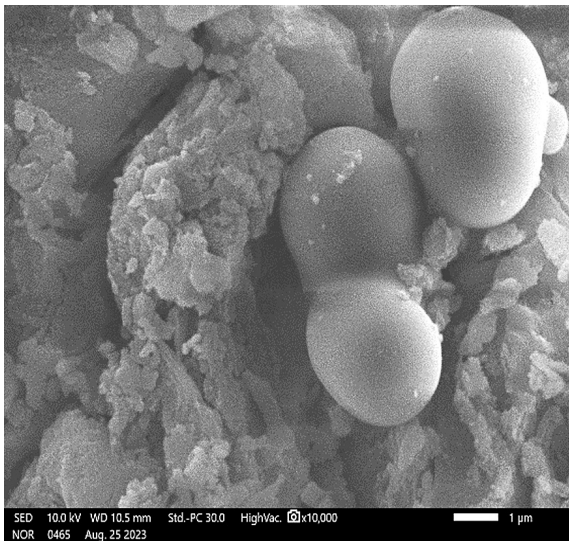
Hình 3 thể hiện phổ FT-IR của mẫu VA và  $BC-Fe_2O_3$  ở vùng số sóng từ  $4000$  đến  $400\text{ cm}^{-1}$ . Từ hình 4 cho thấy có sự khác biệt giữa biochar biến tính và biochar nguyên chất. Đỉnh yếu ở  $588,47\text{ cm}^{-1}$  được đặc trưng cho Fe-O của iron oxide sau khi biến tính (Trần & Nguyễn, 2019; Zhang & cs., 2013; Qin & cs., 2011). Đỉnh ở  $588,47\text{ cm}^{-1}$  chỉ xuất hiện ở phổ của  $Fe_2O_3$ /biochar cho thấy việc đưa được iron oxide vào biochar. Các dải khác nhau trong phổ thể hiện sự dao động của các nhóm chức trong biochar. Đỉnh ở  $3434,19\text{ cm}^{-1}$  và  $3442,03\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn O-H. Đỉnh  $2954,46$  và  $2924,13\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của liên kết  $-CH_3$ . Dải yếu ở  $1617,33\text{ cm}^{-1}$  và  $1634,70\text{ cm}^{-1}$  được cho là do dao động kéo giãn C=O của este trong lignin. Các đỉnh yếu ở  $1502,52\text{ cm}^{-1}$  và  $1460,14\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với độ giãn C=C trong lignin. Dải hấp thụ ở  $1158,27\text{ cm}^{-1}$  và  $1275,08\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của liên kết  $-C-C$ ,  $1034,83\text{ cm}^{-1}$  và  $1032,05\text{ cm}^{-1}$  có liên quan đến sự kéo giãn của CO trong cellulose, hemicellulose và lignin. Các đỉnh yếu ở  $877,50\text{ cm}^{-1}$ ,  $874,73\text{ cm}^{-1}$ ,  $711,75\text{ cm}^{-1}$  có liên quan đến sự kéo dài của C-C và C-C-C trong xenlulozo.



Hình 3. Phổ FT-IR của mẫu VA và BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



a)



b)

Hình 4. Ảnh SEM của mẫu VA (a) và mẫu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

Sau khi xác nhận sự hiện diện của các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong vật liệu tổng hợp, sự sắp xếp cấu trúc của chúng ở quy mô hạt được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Như được hiển thị trong các ảnh SEM, bề mặt của mẫu VA thô, dạng thớ (Hình 4a). Tuy nhiên, như chúng ta thấy trong Hình 4b, đã đạt được sự phân tán tốt của các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên bề mặt biochar, có các Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có kích thước nano được hình thành mà không có sự kết tụ rõ ràng so với than sinh học thô (VA).

Bảng 1. Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của mẫu VA và BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

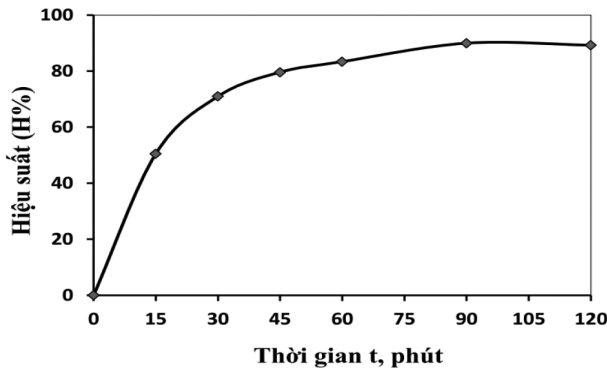
Mẫu (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub>	Thể tích lỗ xốp (·10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Đường kính trung bình của lỗ xốp (nm)
VA	1,023	4,070	21,3211
BC-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,212	309,000	1,0139

Phân tích diện tích bề mặt BET ở Bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt BET của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar (84,212 m<sup>2</sup>/g) tăng lên so với bột vỏ củ ấu ban đầu (1,023 m<sup>2</sup>/g). Thể tích lỗ xốp của vỏ củ ấu biến tính cũng tăng. Diện tích bề mặt riêng càng lớn thì càng có nhiều vị trí hấp phụ. Tất nhiên, sự gia tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng có thể thúc đẩy quá trình hấp phụ. Tuy đường kính lỗ xốp trung bình của mẫu VA lớn hơn mẫu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhưng thể tích lỗ xốp của mẫu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lớn hơn rất nhiều (khoảng 76 lần) so với mẫu VA. Từ đó cho thấy, các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phân bố trên khắp bề mặt vật liệu biochar tạo nên độ xốp của vật liệu và làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

### 3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ

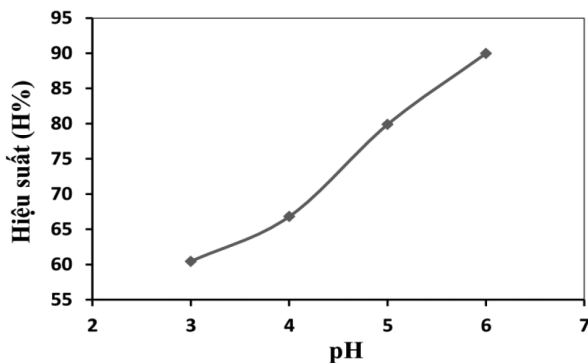
#### 3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Từ các kết quả ở hình 5, khi tăng thời gian hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ tăng. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng trong khoảng 30 phút đầu tiên, sau đó thì hiệu suất hấp phụ tăng chậm lại. Theo đồ thị, thời điểm từ 90 phút trở về sau, hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng hay phản ứng kết thúc được chọn ở thời điểm 90 phút là thích hợp nhất và được giữ cố định cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa dung lượng và thời gian hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  trên  $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$

### 3.2.2. Ảnh hưởng của pH

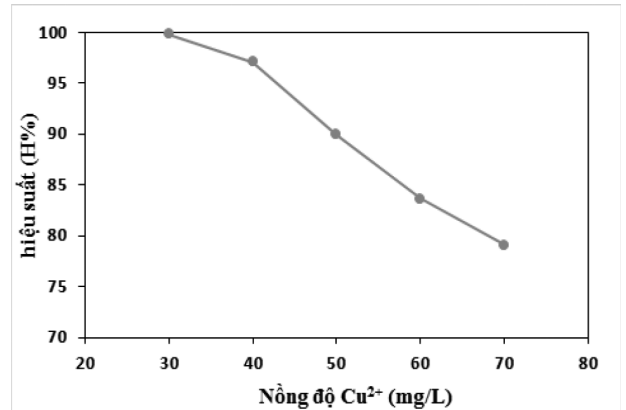


Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và pH dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$

Từ kết quả thực nghiệm (Hình 6) cho thấy khi giá trị pH tăng từ 3 ÷ 6 thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ cũng tăng nhanh và đạt giá trị cao nhất ở pH=6. Kết quả trên có thể được giải thích, do ion  $\text{H}^+$  có kích thước nhỏ hơn ion  $\text{Cu}^{2+}$  nên dễ đi vào mao quản của vật liệu hấp phụ làm cho bề mặt của vật liệu hấp phụ tích điện dương cho nên lực tương tác giữa chất bị hấp phụ và vật liệu hấp phụ là lực đẩy tĩnh điện sẽ cản trở sự tích tụ các ion  $\text{Cu}^{2+}$  lên bề mặt vật liệu hấp phụ. Nhưng nếu pH tăng cao dẫn đến môi trường bị kiềm hóa, nồng độ  $\text{OH}^-$  tăng sẽ xảy ra phản ứng tạo kết tủa  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Kết quả thực nghiệm cho thấy các quy luật biến đổi trong nghiên cứu của chúng tôi cũng phù hợp với kết quả của các công trình nghiên cứu (Lê & cs, 2017). Như vậy, môi trường pH thích hợp chúng tôi chọn cho quá trình hấp phụ ion  $\text{Cu}^{2+}$  trên vật liệu  $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$  là pH=6.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $\text{Cu}^{2+}$

Các thông số về sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  đến hiệu suất hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  trên vật liệu  $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$  được trình bày trong hình 7.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và nồng độ dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$ .

Các kết quả này cho thấy, khi tăng dần nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  thì dung lượng hấp phụ sẽ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ của  $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$  lại giảm. Nguyên nhân là do cùng một lượng vật liệu hấp phụ, khi nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  thấp, các ion kim loại chuyển động tự do, các trung tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu vẫn chưa lấp đầy các ion kim loại, quá trình hấp phụ ion kim loại chưa đạt đến trạng thái bão hòa nên hiệu suất hấp phụ tăng. Nhưng khi nồng độ ion  $\text{Cu}^{2+}$  tăng dần thì các trung tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu sẽ dần bão hòa, các ion  $\text{Cu}^{2+}$  va chạm nhau làm cản trở chuyển động nên hạn chế khả năng hấp phụ dẫn đến hiệu suất giảm. Từ các kết quả trên, chúng tôi nhận thấy nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  50 mg/L là thích hợp để vật liệu hấp phụ vì ở hàm lượng này thì cả hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đều khá cao ( $\text{H}\%=89,96\%$  và dung lượng  $q_e=22,50$  mg/g).

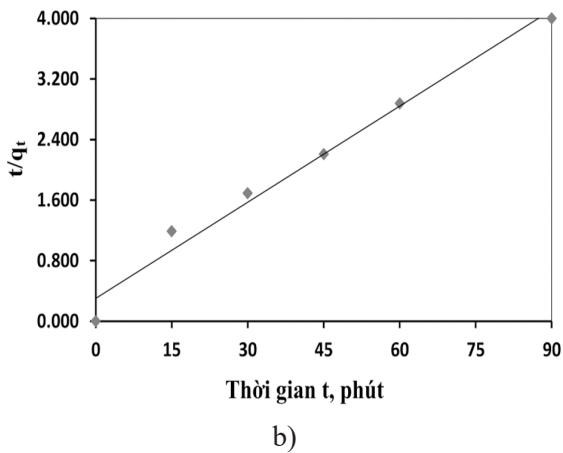
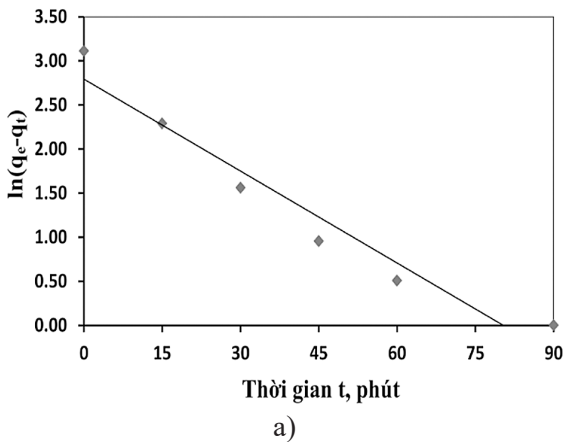
## 3.3. Động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ

### 3.3.1. Khảo sát động học hấp phụ $\text{Cu}^{2+}$ trên vật liệu $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$

Kết quả thu được ở bảng 3 cho thấy, phương trình biểu kiến bậc 2 mô tả tốt hơn phương trình biểu kiến bậc 1 quy luật động học hấp phụ ion  $\text{Cu}^{2+}$  trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ  $\text{BC-Fe}_2\text{O}_3$ . Phương trình biểu kiến bậc 2 với hệ số tương quan  $R^2 = 0,9890$ . Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng  $q_e$  tính toán từ phương trình  $q_e(t) = 23,64$  mg/g gần bằng với là  $q_e$  thực nghiệm là 22,50 mg/g.

**Bảng 2. Số liệu hấp phụ  $Cu^{2+}$  trên  $BC-Fe_2O_3$  được biến đổi và biểu diễn theo phương trình biểu kiến bậc 1 và bậc 2**

Thời gian, (phút)	$C_t$ (mg/L)	Dung lượng hấp phụ $q_t$ (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$	$t/q_t$
0	50,00	0,00	3,11	0,00
15	24,76	12,62	2,29	1,19
30	14,52	17,74	1,56	1,69
45	10,20	19,90	0,956	2,26
60	8,32	20,84	0,507	2,88
90	5,02	22,50	0,000	4,00



**Hình 8. Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) khi hấp phụ  $Cu^{2+}$  trên  $BC-Fe_2O_3$**

Từ đồ thị xây dựng được như Hình 9, phương trình biểu kiến như trên, tính được hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2:  $k_2 = 0,006 \text{ g.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ . Động học hấp phụ  $Cu^{2+}$  trên  $BC-Fe_2O_3$  phù hợp tốt với mô hình động học biểu kiến bậc hai hơn bậc một cũng đã được báo cáo ở nghiên cứu (Wang & cs., 2022).

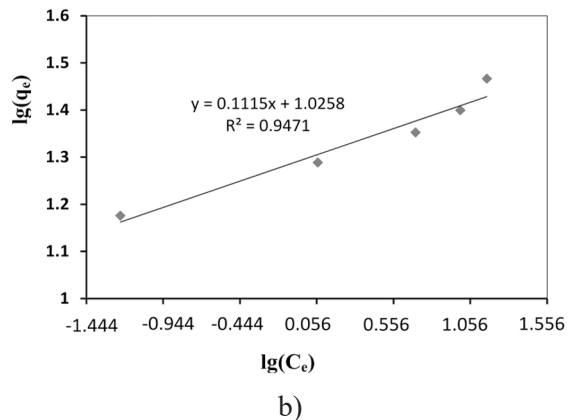
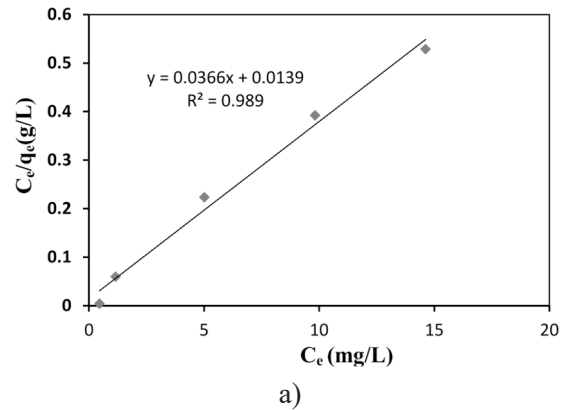
Tổng hợp các đại lượng động học theo phương trình biểu kiến bậc 1, bậc 2 ta có bảng 3.

**Bảng 3. Các thông số động học theo các phương trình biểu kiến khi hấp phụ  $Cu^{2+}$  trên  $BC-Fe_2O_3$**

Phương trình	Số liệu của phương trình	$R^2$	$q_e (tt)$ (mg/g)	$K$
Bậc 1	$y = -0,0347x + 2,7929$	0,9455	16,33	0,0347
Bậc 2	$y = 0,0423x + 0,3038$	0,9808	23,64	0,006

**3.3.2. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion  $Cu^{2+}$  trên vật liệu  $BC-Fe_2O_3$**

Từ bảng 4 cho thấy, mô hình Langmuir và mô hình Freundlich đều có hệ số tương quan  $R^2$  khá cao, chứng tỏ quá trình hấp phụ  $Cu^{2+}$  trên  $BC-Fe_2O_3$  tuân theo cả hai mô hình này. Giá trị  $q_{max}$  Langmuir là 27,32 mg/g và hằng số hấp phụ Langmuir  $K_L$  là 2,63 L/mg. Giá trị  $R_L$  thể hiện sự ưa thích hấp phụ tính toán thu được  $R_L = 0,008$ , chứng tỏ sự hấp phụ  $Cu^{2+}$  thuận lợi xảy ra do giá trị này nằm trong khoảng từ 0 và 1. Bên cạnh đó, giá trị  $n_F$  trong phương trình Freundlich là 8,97 nằm trong khoảng từ 1 ÷ 10, là khoảng thuận lợi cho sự hấp phụ, chứng tỏ  $BC-Fe_2O_3$  là vật liệu hấp phụ tốt  $Cu^{2+}$ .



**Hình 9. Đường biểu diễn  $q_e/C_e$  theo  $C_e$  và  $\lg(q_e)$  theo  $\lg(C_e)$  cho sự hấp phụ  $Cu^{2+}$  theo phương trình Langmuir (a) và theo phương trình Freundlich (b)**

**Bảng 4. Các thông số hấp phụ Cu<sup>2+</sup> trên vật liệu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theo mô hình Langmuir và Freundlich**

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
$y = 0,0366x + 0,0139$	$y = 0,1115x + 1,0258$
$R^2 = 0,9890; q_m = 27,32$ (mg/g)	$R^2 = 0,9471; n_F = 8,97$
$K_L = 2,63$	$K_F = 10,61$

Các kết quả thu được cho thấy phương trình Langmuir có hệ số tương quan tốt hơn so với trong phương trình Freundlich, chứng tỏ mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir thích hợp với quá trình hấp phụ Cu<sup>2+</sup> trên BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hơn mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich. Các nghiên cứu về hấp phụ ion kim loại nặng trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ nói chung hay chế tạo từ biochar nói riêng hầu hết cũng tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Lê & cs., 2017; Wang & cs., 2022). Từ việc so sánh dung lượng hấp phụ ion Cu<sup>2+</sup> (q<sub>max</sub>) của vật liệu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với các vật liệu hấp phụ khác (Bảng 5), kết quả cho thấy hiệu quả hấp phụ của vật liệu hấp phụ từ tính Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar từ vỏ củ ấu có hiệu quả hấp phụ tương đương hay cao hơn so với chất hấp phụ có nguồn gốc biochar khác (rom rạ, tro trấu, than bùn).

**Bảng 5. Dung lượng hấp phụ Cu<sup>2+</sup> trên BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so với các vật liệu khác**

Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ cực đại (q <sub>max</sub> , mg/g)
BC-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,32 (trong nghiên cứu này)
Than bùn	7,12 (theo Trần & Lê, 2012)
Tro trấu	21,19 (theo Đặng & Vũ, 2020)
Biochar rom rạ	30,70 (theo Wang & cs., 2022)

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt để điều chế vật liệu hấp phụ từ vỏ củ ấu (BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) có khả năng hấp phụ tốt Cu<sup>2+</sup> trong nước. Vật liệu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có bề mặt xốp, có diện tích bề mặt riêng lớn 84,212 m<sup>2</sup>/g, xuất hiện các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hình cầu gắn trên bề mặt biochar vỏ củ ấu nên khả năng hấp phụ Cu<sup>2+</sup> rất cao. Kết quả hấp phụ Cu<sup>2+</sup> cho thấy với thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút thì dung lượng hấp phụ thực nghiệm là 22,50 mg/g ở pH 6. Quy luật đẳng nhiệt hấp phụ Cu<sup>2+</sup> trên vật liệu BC-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir với giá trị q<sub>max</sub> là 27,32 (mg/g). Dữ liệu động học của quá trình hấp phụ rất phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2.

#### Tài liệu tham khảo

- Anfar, Z., Zbair, M., Ahsiane, H. A., Jada, A., & El Alem, N. (2020). Microwave assisted green synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals. *RSC Advances*, 10(19), 11371-11380.
- Đặng, K. T., & Vũ, X. H. (2020). Điều chế tro trấu biến tính ứng dụng xử lý Cu<sub>2+</sub> trong nước. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 62(1), 66-69.
- Hân, N. (05-5-2021). *Thực trạng và giải pháp bảo vệ môi trường các khu công nghiệp*. Truy cập từ <https://www.tapchiconsan.org.vn>.
- Jain, C. K., Malik, D. S., & A. K. Yadav (2016). Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Environmental Processes*, 3(2), 495-523. DOI: 10.1007/s40710-016-0143-5.
- Lê, T. X. T., Hồ, H. Q., & Nguyễn, T. S. M. (2017). Xử lý Cu<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> trong nước thải xi mạ bằng phương pháp tách từ tính. *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ*, 1(3), 47-54. <https://doi.org/10.32508/stdjns.v1i1T3.465>.
- Liang, H., Zhu, C., Ji, S., Kannan, P., & Chen, F. (2022). Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water. *Biochar*, 4(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s42773-021-00130-1>.
- Li, X., Wang, C., Zhang, J., Liu, J., Liu, B., & Chen, G. (2020). Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. *Science of The Total Environment*, 711, 134847. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134847>.
- Muszyfaga, E., Kabała, C., Agata, B. A., Cuske, M. and Gałka B. (2014). Soil pollution with copper, lead and zinc in the surroundings of large copper ore tailings impoundment. *Published Online*, 25(4), 45 – 49. <https://doi.org/10.2478/oszn-2014-0027>.
- Qin, W., Yang, C., Yi, R., & Gao, G. (2011). Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-5. <https://doi.org/10.1155/2011/159259>.



- Rajendran, M., Shi, L., Wu, C., Li, W., An, W., Liu, Z., & Xue, S. (2019). Effect of sulfur and sulfur-iron modified biochar on cadmium availability and transfer in the soil–rice system. *Chemosphere*, 222, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.149>.
- Shan, D., Deng, S., Zhao, T., Wang, B., Wang, Y., Huang, J., Yu, G., Winglee, J., & Wiesner, M. R. (2016). Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of Hazardous Materials*, 305, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.047>.
- Trần, Đ. T., & Nguyễn, T. H. P. (2019). Nghiên cứu tổng hợp vật liệu biochar từ tính và ứng dụng để xử lý xanh methylen trong nước. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 36(1), 9-19. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4939>.
- Trần, M. L., & Lê, T. H. D. (2012). Nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion Cu(II), Zn(II), Pb(II) của than bùn hoạt hóa bằng dung dịch HCl. *Tạp chí Khoa học Xã hội Nhân văn và Giáo dục*, 2(4), 28-34.
- Thines, K. R., Abdullah, E. C., Mubarak, N. M., & Ruthiraan, M. (2017). Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 257-276. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.057>.
- Trần, T. N. N. (2013). *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã đậu nành*. Luận văn thạc sĩ. Trường Đại học Đà Nẵng. Đà Nẵng.
- Xu, H., Zhang, X., & Zhang, Y. (2017). Modification of biochar by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the removal of pyridine and quinoline. *Environmental Technology*, 39(11), 1470-1480. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1332103>.
- Wang, X., Ma, S., Wang, X., Cheng, T., Dong, J., & Feng, K. (2022). The mechanism of Cu<sup>2+</sup> sorption by rice straw biochar and its sorption–desorption capacity to Cu<sup>2+</sup> in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 109(3), 562-570.
- Zhang, Y. R., Wang, S. Q., Shen, S. L., & Zhao, B. X. (2013). A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition. *Chemical Engineering Journal*, 233, 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.009>.
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., & Inyang, M. (2013). Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, 130, 457-462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.132>.
- Zhou, J., Zhang, S., Zhou, Y. N., Tang, W., Yang, J., Peng, C., & Guo, Z. (2021). Biomass-derived carbon materials for high-performance supercapacitors: current status and perspective. *Electrochemical Energy Reviews*, 4, 219-248. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00090-3>.