

Nghiên cứu đặc tính hóa lý và ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium, nitrite và nitrate của than sinh học từ xơ dừa

Coconut coir biochar for the sorption of ammonium, nitrite, nitrate: Impacts of its chemical properties and pH-dependent

Võ Thị Minh Thảo^{1*}, Nguyễn Thị Cánh^{2,4}, Nguyễn Lữ Nguyệt Hằng^{2,4}
 Vũ Cao Lan Anh³, Nguyễn Minh Khánh¹, Nguyễn Ngọc Phi¹,
 Trần Tuấn Anh¹, Phạm Thị Ái Niệm¹, Nguyễn Tấn Đức¹

¹Trung tâm Công nghệ Sinh học Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Nông Lâm Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁴Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: vothiminhthao1993@gmail.com

THÔNG TIN

DOI: 10.46223/HCMCOUJS.
 tech.vi.18.1.2200.2023

Ngày nhận: 03/03/2022

Ngày nhận lại: 06/05/2022

Duyệt đăng: 17/05/2022

Từ khóa:

điểm điện tích không; hấp phụ;
 khả năng giữ nước; than sinh
 học; xơ dừa

Keywords:

point of zero charge;
 adsorption; water holding
 capacity; biochar; coconut coir

TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu này là xác định các tính chất hóa lý và ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium, nitrite và nitrate của than sinh học từ xơ dừa từ đó hướng đến làm vật liệu lọc trong xử lý nước thải. Nghiên cứu sử dụng các phương pháp thường quy trong xác định hiệu suất tạo than, độ tro, khối lượng riêng, pH, EC và phân tích cấu trúc vật liệu bằng SEM, BET, FTIR và XRD. Đồng thời, xác định ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ các hợp chất nitrogen trong xơ dừa thông qua hiệu suất hấp phụ. Kết quả cho thấy than sinh học từ xơ dừa có độ giữ nước khá lớn $503.87 \pm 36.44\%$, diện tích bề mặt riêng đạt $378.41 \text{ m}^2/\text{g}$; trên bề mặt than có nhiều lỗ rỗng, độ xốp cao với kích thước lỗ rỗng hấp phụ và giải hấp phụ trung bình đạt 0.118nm và 0.121nm và có các nhóm chức O-H, C = O, -CH, C = C thuận lợi cho cơ chế hấp phụ hóa học. Than sinh học xơ dừa có pH_{PZC} là 5.2 và có cấu trúc carbon vô định hình. Giá trị pH để hấp phụ tốt ammonium là 8 và nitrite, nitrate là 2 với hiệu suất hấp phụ lần lượt là 40%, 99.78% và 99.11% từ đó hướng đến tối ưu hóa quá trình loại bỏ các hợp chất nitrogen trong môi trường.

ABSTRACT

The objective of this study is to determine the physico-chemical properties and the influence of pH on the ammonium, nitrite, and nitrate adsorption capacity of coconut coir biochar, to be used as a filtration material in water treatment. The study used conventional methods to determine the biochar yields, total ash, bulk density, pH, and EC. The material structure was analyzed by SEM, BET, FTIR, and XRD. At the same time, the impact of pH on the adsorption capacity of nitrogen compounds in coconut fiber biochar was determined through adsorption efficiency. As a result, the water holding capacity and the specific surface area are about $503.87 \pm 36.44\%$ and $378.41 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively. The average

adsorption and desorption pore sizes are 0.118nm and 0.121nm. There are functional groups O-H, C = O, -CH, C = C that helped enhance chemical adsorption. The coconut coir biochar has a pHPZC of 5.2 and an amorphous carbon structure. The pH value for good adsorption of ammonium, nitrite, and nitrate are 8, 2 with the adsorption efficiency of about 40%, 99.78%, and 99.11%, respectively, thereby aiming to optimize the removal of nitrogen compounds in the environment.

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, sự ô nhiễm nguồn nước do tác động của con người là rất lớn, đặc biệt là sự dư thừa các hợp chất nitrogen trong môi trường đã ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái của thủy vực. Hiện nay, có rất nhiều phương pháp để loại bỏ các hợp chất nitrogen trong nước như lọc màng, xử lý sinh học và hóa học với chi phí khá cao, một giải pháp khá đơn giản và thân thiện với môi trường đó là sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phế phụ phẩm nông nghiệp để hấp phụ và loại bỏ các hợp chất này trong nước là một hướng đi khá tiềm năng (Fidel, Laird, & Spokas, 2018).

Than sinh học là sản phẩm giàu carbon được tạo ra bằng cách nhiệt phân vật liệu hữu cơ trong điều kiện yếm khí và ở nhiệt độ tương đối thấp ($< 700^{\circ}\text{C}$) (Lehmann & Joseph, 2015). Nguyên liệu sản xuất than sinh học rất phong phú và đa dạng từ vỏ đậu phộng, bã mía, xơ dừa, vỏ ca cao cho đến cây tre, lau sậy, phế thải từ khai thác rừng, cùng rất nhiều các chất thải xanh khác. Cho đến nay, than sinh học đã được ứng dụng vào rất nhiều các lĩnh vực như: cung cấp nguyên-nhiên liệu, cố định carbon cũng như cải thiện các tính chất của đất ứng dụng trong nông nghiệp. Đặc biệt, than sinh học có các tính chất tương tự như than hoạt tính, một chất hấp phụ đã được sử dụng hiệu quả và phổ biến trong vấn đề loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải (Tan & ctg., 2015).

Xơ dừa là vật liệu dạng sợi nằm giữa phần gáo dừa bên trong và lớp vỏ cứng bên ngoài. Xơ dừa hiện nay được sử dụng nhiều trong việc chế tạo các loại vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường với giá thành rẻ, quy trình sản xuất không phức tạp và tận dụng được nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm nông nghiệp. Thành phần chủ yếu của xơ dừa là cellulose (khoảng 21 - 40%) và lignin (khoảng 15 - 47%) (Arsène, Bilba, & Onésippe, 2017) nên rất khó bị vi sinh vật phân hủy. Xơ dừa có khả năng hấp phụ kim loại nặng nhờ có cấu trúc nhiều lỗ xốp và thành phần gồm các polymer như cellulose, hemicellulose, lignin, ... Các hợp chất polymer này có thể hấp phụ nhiều chất tan trong môi trường. Sự hiện diện của các nhóm cacboxylic, phenolic và hydroxyl làm cho chúng trở thành vật liệu hấp phụ rất tốt (Halfhide & ctg., 2019).

Hiện tại, các công trình nghiên cứu ứng dụng than sinh học trong xử lý nước ở Việt Nam đang diễn ra một cách tích cực, với những nghiên cứu xử lý các hợp chất hữu cơ và kim loại nặng của một số tác giả (Nguyen, Do, Nguyen, Pham, & Nguyen, 2021; Pham & ctg., 2021). Mục tiêu của nghiên cứu này, nhóm tác giả cung cấp các dữ liệu thực nghiệm về tính chất hóa lý của than sinh học từ xơ dừa và xác định được khoảng pH tối ưu để hấp phụ tốt các hợp chất nitrogen như ammonium, nitrite và nitrate từ đó mở ra hướng đi mới trong việc hạn chế ô nhiễm hữu cơ và hiện tượng phú dưỡng hóa trong môi trường nước.

2. Vật liệu, phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Than sinh học từ xơ dừa được sản xuất bằng cách cho xơ dừa vào trong hộp inox có bọc giấy nhôm để tạo điều kiện thiếu oxygen thông qua quá trình nhiệt phân chậm trong lò nung ở

nhệt độ 550°C, với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút và giữ trong 03 giờ. Than sau khi nung xong được hạ nhiệt ở nhiệt độ phòng, sau đó tiến hành nghiền mịn với kích thước hạt trung bình là 0.5mm. Than được xử lý theo phương pháp của tác giả Fidel và cộng sự (2018) để thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium, nitrite và nitrate.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xác định đặc tính hóa lý của than sinh học từ xơ dừa

Xác định hiệu suất tạo than theo TCVN 5335:2009, trong đó: $H(\%) = (m_t/m_o) \times 100$ với m_t là khối lượng than sinh học sau khi nung (g) và m_o là khối lượng nguyên liệu ban đầu trước khi nung (g).

Khối lượng riêng của than sinh học được xác định dựa trên bình tỷ trọng và phương pháp tham khảo theo ASTM D854-14.

Độ tro được phân tích theo ASTM D2866-89 với công thức tính như sau: Tổng hàm lượng tro (%) = $[(A - C)/(B - C)] \times 100$, trong đó C là khối lượng chén nung; B là khối lượng của chén nung và mẫu ban đầu; A là khối lượng của chén nung và mẫu đã tro hóa.

Khả năng giữ nước tham khảo theo ASTM D2216, trong đó: WHC (%) (Water Holding Capacity) = $(m_1 - m_2)/m_2 \times 100$ với m_1 là khối lượng than ướt đã bão hòa hơi nước (g) và m_2 là khối lượng than sau khi sấy ở 105°C (g).

pH và EC (mS/cm) được xác định bằng cách cân 10g than sinh học vào 200mL nước khử ion trong erlen 250mL (tỉ lệ 1:20 v/v), lắc trong 30 phút sau đó lọc chân không (Inyang & ctg., 2012). Mẫu nước vừa lọc được đựng vào cốc thủy tinh để đo pH và đo EC, mỗi mẫu lặp lại 03 lần.

Xác định diện tích bề mặt riêng (BET), hình thái bề mặt (SEM) và đặc tính cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tại Viện Khoa học Vật liệu Thành phố Hồ Chí Minh.

Kết quả phân tích nhóm chức trong than sinh học bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) được gửi ở Viện Kỹ thuật Hóa học.

Phương pháp xác định điểm điện tích không của than sinh học tham khảo theo Kragovica' và cộng sự (2019). Việc đầu tiên là chuẩn bị các dung dịch có giá trị pH_i thay đổi từ 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12 được điều chỉnh bằng NaOH 0.1M và HCl 0.1M. Sau đó, cân 0.5g than sinh học vào 25mL KCl 0.1M (tỉ lệ 1:50 w/v), lắc 250rpm trong 48 giờ sau đó lắng và lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH tương ứng gọi là pH_f. Xác định điểm điện tích không (PZC) theo công thức: $\Delta pH_{KCl\ 0.01\ M} = pH_f - pH_i$. Để kiểm tra ảnh hưởng của nồng độ muối KCl đến điểm điện tích không của than sinh học, thực hiện tương tự với cách bố trí thí nghiệm như trên với dung dịch KCl 0.01M, từ đó tính: $\Delta pH_{KCl\ 0.01\ M} = pH_f - pH_i$ (Vo & ctg., 2021).

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium, nitrite và nitrate của than sinh học từ xơ dừa

a. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium của than sinh học từ xơ dừa

Khảo sát pH tối ưu của than sinh học nhằm xác định khả năng hấp phụ các hợp chất nitrogen như ammonium (NH₄⁺), nitrite (NO₂⁻), nitrate (NO₃⁻) một cách tốt nhất. Các nồng độ NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ được cố định, pH thay đổi ở các mức từ 2 đến 12 và điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0.1M và NaOH 0.1M.

Phương pháp bố trí thí nghiệm như sau: Cân 1g than sinh học cho vào ống falcon 50mL. Thêm 20mL dung dịch ammonium có nồng độ 0.5 mg/L đã điều chỉnh pH thay đổi ở các mức từ

2 - 12. Ở mỗi giá trị pH tiến hành lặp lại mẫu 03 lần. Các mẫu sau đó đem lắc ở tốc độ 200rpm, nhiệt độ 28°C trong thời gian 06 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc (Sartorius® 292) để tách và loại bỏ than. Tiến hành xác định nồng độ ammonium còn lại theo phương pháp Nessler (ASTM D 1426-15). Xây dựng đường biểu diễn hiệu suất hấp phụ ammonium theo pH nhằm xác định pH tối ưu của quá trình hấp phụ.

Hiệu suất hấp phụ ammonium được tính bởi công thức:

$$H = \frac{(C_o - C_e) \times 100}{C_o} \quad (1)$$

Trong đó: C_o (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm ban đầu; C_e (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng và H (%) là hiệu suất của quá trình hấp phụ.

b. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ nitrite của than sinh học từ xơ dừa

Phương pháp bố trí thí nghiệm tương tự như quy trình khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium được mô tả trong mục a. Trong đó, nồng độ nitrite ban đầu là 1 mg/L và phương pháp xác định nồng độ nitrite còn lại theo TCVN 6178:1996.

c. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ nitrate của than sinh học từ xơ dừa

Phương pháp bố trí thí nghiệm tương tự như quy trình khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium được mô tả trong mục a. Trong đó, nồng độ nitrate ban đầu là 3 mg/L và phương pháp xác định nồng độ nitrate còn lại theo TCVN 6180:1996.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Số liệu thí nghiệm được xử lý và biểu diễn biểu đồ bằng phần mềm bằng Microsoft Excel.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất hóa lý của than sinh học từ xơ dừa

Ở nhiệt độ nhiệt phân 550°C, hiệu suất tạo than của than sinh học từ xơ dừa là $27.66 \pm 1.37\%$. So sánh với nghiên cứu của Suman và Gautam (2017), hiệu suất tạo than trên xơ dừa đạt 43% ở nhiệt độ 400°C; 36% ở 600°C và giảm dần khi nhiệt độ nhiệt phân tăng nguyên nhân là do thành phần cellulose sẽ phân hủy trước, tiếp theo là lignin; cùng với đó hiệu suất tạo than giảm. Hiệu suất tạo than sinh học từ xơ dừa thấp hơn so với các vật liệu khác như trấu có thể là do khác nhau về thành phần nguyên liệu và ảnh hưởng của quá trình nhiệt phân đến sự phân hủy của các hợp chất có trong nguyên liệu.

Độ tro của than sinh học từ xơ dừa là $13.73 \pm 0.27\%$ và kết quả cũng tương tự với nghiên cứu của tác giả Vasujini, Dandeniya, và Dharmakeerthi (2014) với độ tro trung bình là 16%; thấp hơn độ tro từ gáo dừa của tác giả Devens, Neto, do A. Oliveira, và Gonçalves (2018) là $33.56 \pm 0.41\%$. Độ tro trong than sinh học tạo ra từ các phức chất vô cơ và các thành phần khoáng còn lại sau quá trình đốt cháy (Rafiq & ctg., 2016). Khối lượng riêng và độ giữ nước của than sinh học từ xơ dừa là $0.47 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ và $503.87 \pm 36.44\%$. Độ giữ nước của than sinh học từ xơ dừa rất lớn giúp cải thiện khả năng giữ nước và chất dinh dưỡng trong đất.

Giá trị pH và EC của than sinh học từ xơ dừa sau khi nhiệt phân là 10.72 ± 0.01 và $5.71 \pm 0.37 \text{ }\mu\text{S/cm}$ khá cao nguyên nhân là do các cation kiềm như Ca, K, Mg bị giữ lại trong khi các nhóm chức acid và vật liệu dễ bay hơi bị mất dần khi nhiệt độ nhiệt phân tăng (Devens & ctg., 2018). Nhóm nghiên cứu đã tiến hành rửa than sinh học với HCl 0.1M và CaCl₂ 0.5M dẫn đến giá trị pH, EC giảm còn 4.06 ± 0.05 và $0.15 \pm 0.01 \text{ }\mu\text{S/cm}$ nhằm mục đích thực hiện các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ của than với các hợp chất nitrogen.

Bảng 1

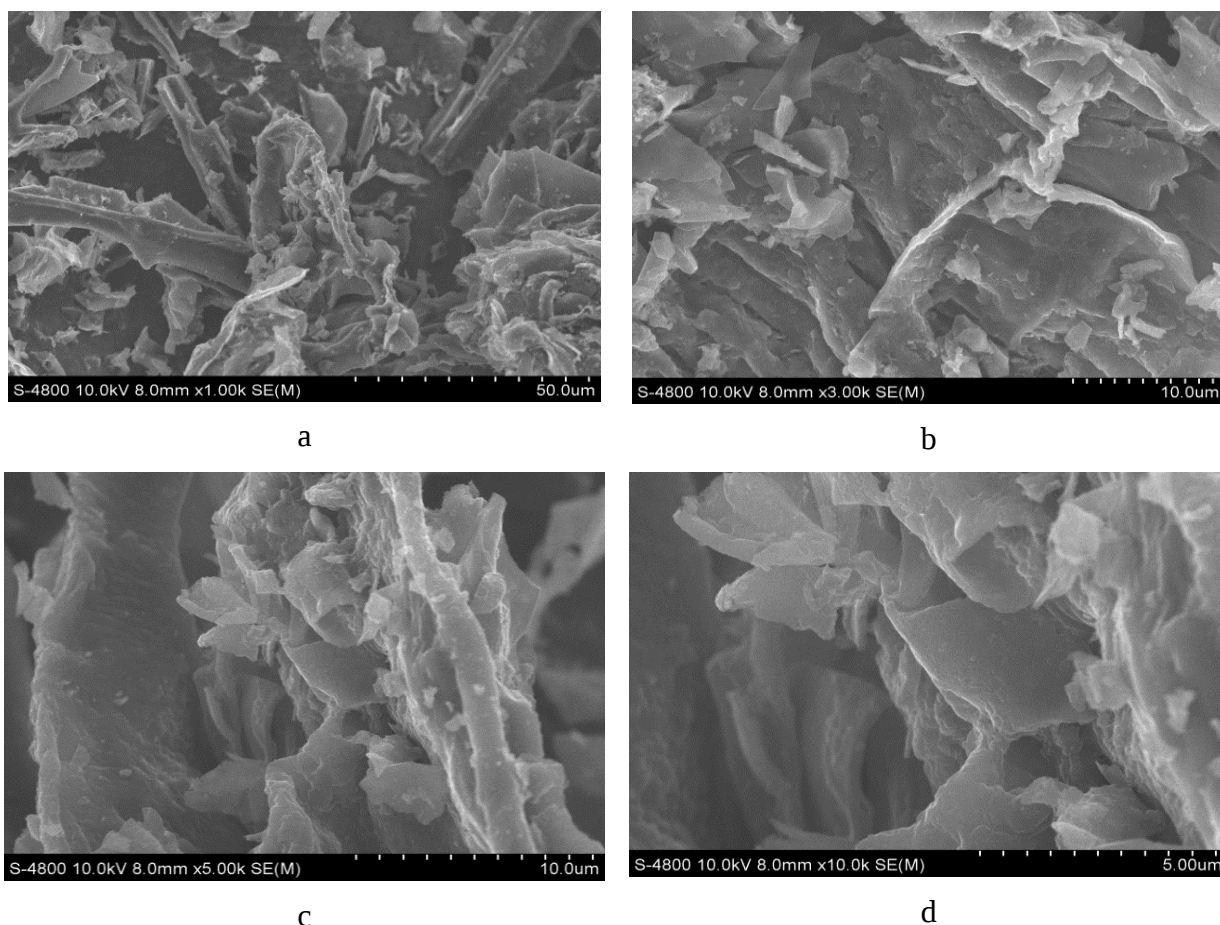
Tính chất hóa lý của than sinh học từ xơ dừa

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
1	Hiệu suất tạo than	%	27.66 ± 1.37
2	Độ tro	%	13.73 ± 0.27
3	Khối lượng riêng	g/cm^3	0.47 ± 0.04
4	Độ giữ nước	%	503.87 ± 36.44
5	pH (ban đầu)		10.72 ± 0.01
6	pH (sau khi rửa than)		4.06 ± 0.05
7	EC (ban đầu)	$\mu\text{S/cm}$	5.71 ± 0.37
8	EC (sau khi rửa than)	$\mu\text{S/cm}$	0.15 ± 0.01
9	Diện tích bề mặt riêng (S_{BET})	m^2/g	378.41
10	Kích thước lỗ rỗng hấp phụ	nm	0.118
11	Kích thước lỗ rỗng giải hấp phụ	nm	0.121

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

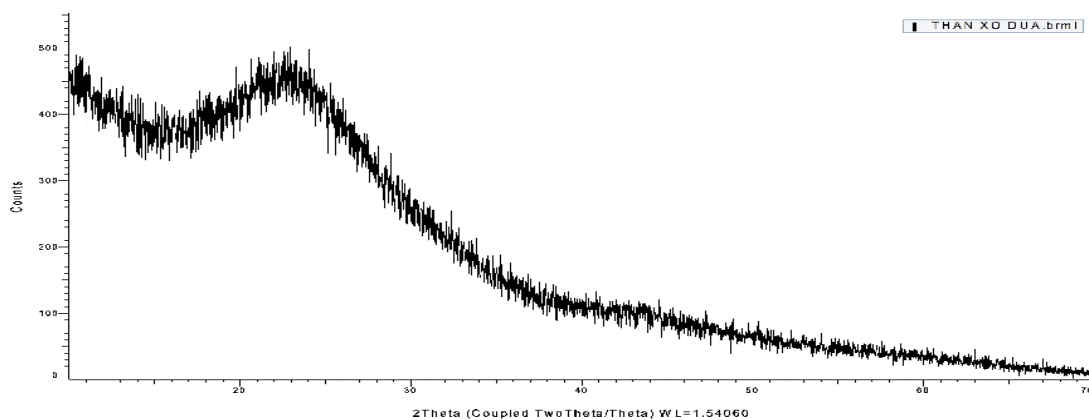
Diện tích bề mặt riêng của than sinh học từ xơ dừa là $S_{\text{BET}} = 378.41 \text{ m}^2/\text{g}$ trong khoảng áp suất tương đối p/p_0 từ 0.006 đến 0.0157; tương ứng với thể tích hấp phụ từ $73.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ đến $102.41 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tương tự với nghiên cứu của Samsudin và cộng sự (2019), xơ dừa được nhiệt phân ở nhiệt độ $300 - 500^\circ\text{C}$ tạo ra than sinh học với diện tích bề mặt $308 \text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 tối đa đạt $368.08 \text{ m}^2/\text{g}$ và $263.85 \text{ m}^2/\text{g}$. Kích thước lỗ rỗng hấp phụ và giải hấp phụ trung bình đạt 0.118nm và 0.121nm thuộc loại kích thước vi mao quản rất thích hợp cho quá trình hấp phụ. Khi bề mặt than sinh học có càng nhiều lỗ rỗng kích thước nhỏ dẫn đến diện tích bề mặt riêng càng lớn và khả năng tiếp xúc với các chất bị hấp phụ một cách dễ dàng và quá trình hấp phụ diễn ra càng nhanh (Qian & ctg., 2013). So sánh với nghiên cứu của Suman và Gautam (2017) tiến hành trên than sinh học từ xơ dừa nhiệt phân ở nhiệt độ 400°C và 600°C trong thời gian 02 giờ có $S_{\text{BET}} = 39.57 \text{ m}^2/\text{g}$ và $S_{\text{BET}} = 120.73 \text{ m}^2/\text{g}$ cho thấy than sinh học của nhóm có $S_{\text{BET}} = 378.41 \text{ m}^2/\text{g}$ lớn hơn.

Than sinh học từ xơ dừa được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (SEM) có độ phóng đại lần lượt là 1,000; 3,000; 5000 và 10,000 lần, với ống phát điện tử trường phát xạ làm việc ở 10kV, khoảng cách làm việc WD 8mm. Ảnh bề mặt bên trong và bên ngoài vật liệu cho thấy than sinh học có nhiều rãnh dọc với các kích thước hạt phân bố không đều. Trên bề mặt than có nhiều lỗ rỗng, độ xốp cao phù hợp cho sự hấp phụ chất ô nhiễm thông qua quá trình vật lý và hóa học.



Hình 1. Kết quả chụp SEM của than sinh học từ xơ dừa: a - độ phóng đại (x 1,000), kích thước 50μm; b - độ phóng đại (x 3,000) và kích thước 10μm; c - độ phóng đại (x 5,000) và kích thước 10μm; d - độ phóng đại (x 10,000) và kích thước 10μm

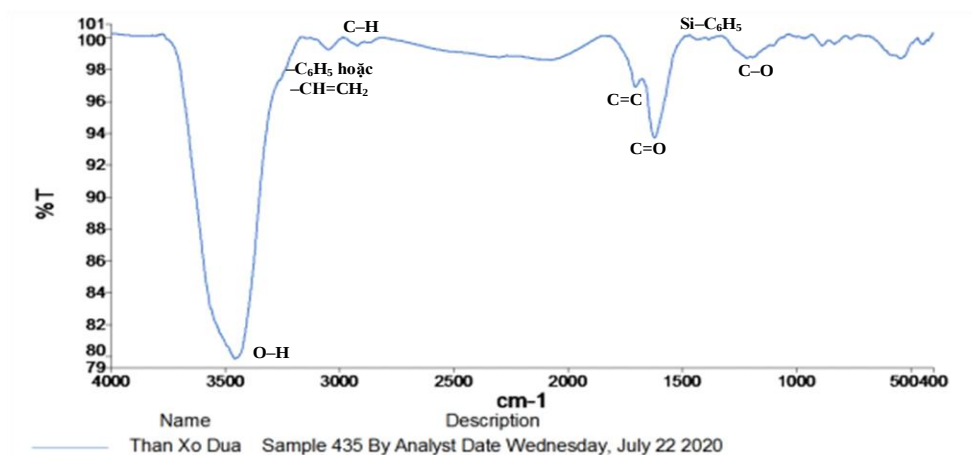
Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện



Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của than sinh học từ xơ dừa

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của than sinh học từ xơ dừa ở Hình 2 cho thấy than sinh học có dạng carbon vô định hình do có đỉnh peak rộng ở góc $2\theta = 23^\circ$ và chưa hình thành pha kết tinh. So sánh với nghiên cứu Mathura, Cree, và Mulligan (2014) có một đỉnh peak ở $2\theta = 22-22.7^\circ$, đặc trưng cho mặt phẳng tinh thể cellulose với cường độ thấp là do sợi xơ dừa không có độ kết tinh thấp vì các sợi cellulose còn lẫn lignin, hemicellulose và pectin.

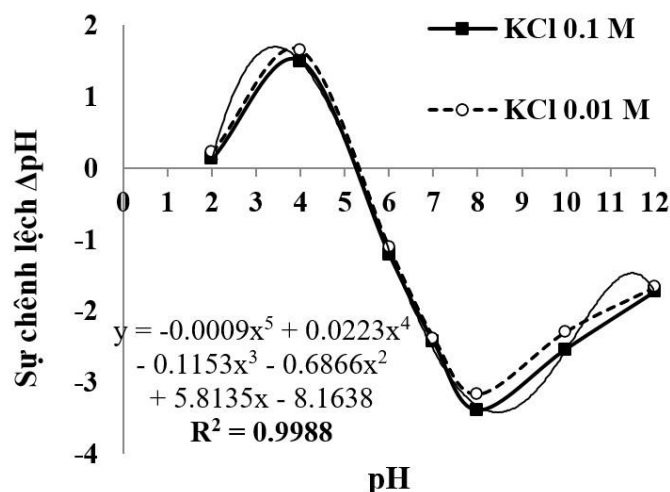


Hình 3. Kết quả phân tích nhóm chức trên bề mặt TSH từ xơ dừa bằng phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

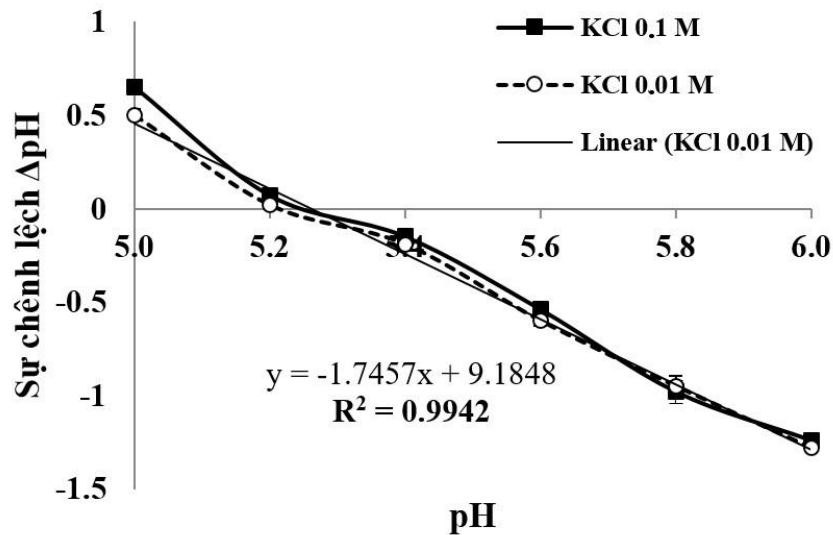
Kết quả phổ hồng ngoại FT-IR của than sinh học từ xơ dừa cho thấy trong khi peak hấp phụ tại tần số $3,461.82\text{cm}^{-1}$ chứng minh có mặt của liên kết O-H thì peak hấp phụ tại tần số $2,922.46\text{cm}^{-1}$ biểu thị sự dao động co giãn của liên kết C-H. Đỉnh peak yếu tại tần số $3,050.1\text{cm}^{-1}$ có thể là liên kết $\text{-C}_6\text{H}_5$ hoặc -CH=CH_2 . Dãy band trong vùng giữa $1,730$ và $1,620\text{cm}^{-1}$ được cho là liên kết C = C của vòng thơm và nhóm carbonyl C = O. Than sinh học từ xơ dừa cũng tồn tại liên kết C-O tại tần số $1,216.23\text{cm}^{-1}$. Ngoài ra, đỉnh peak tại tần số $1,435.2\text{cm}^{-1}$ cũng chỉ ra sự có mặt của silica với liên kết Si-C₆H₅ (Stuart, 1996). Nhìn chung, phổ FT-IR này gần giống với phổ FT-IR sợi dừa carbon hoá của tác giả Zhang và cộng sự (2018) với các liên kết -OH, -CH của ankyr, C = C và C-O.

Kết quả thí nghiệm xác định điểm điện tích không (PZC) của than sinh học từ xơ dừa như sau: Thí nghiệm xác định sơ bộ pH_{PZC} của than sinh học từ xơ dừa ở pH 2 - 12 cho kết quả sự phụ thuộc của ΔpH theo pH_i được thể hiện ở đồ thị Hình 4, pH_{PZC} nằm trong khoảng từ 5 - 6. Khoảng pH này được tiếp tục khảo sát chính xác hơn trên dung dịch nền KCl 0.01M, phương trình sự phụ thuộc của ΔpH theo pH_i : $y = -1.7457x + 9.1848$ với $R^2 = 0.9942$ (Hình 5) cho thấy điểm pH_{PZC} là 5.2 với $\Delta\text{pH}_{\text{KCl } 0.01\text{M}} = 0.02$. Trên dung dịch nền KCl 0.1M cũng thu được kết quả tương tự với $\Delta\text{pH}_{\text{KCl } 0.1\text{M}} = 0.07$. Như vậy, $\text{pH}_{\text{PZC(KCl)}}$ của than sinh học từ xơ dừa là 5.2 tương tự với kết quả nghiên cứu của tác giả Hettiarachchi, Perera, Perera, và Kottagoda (2016) là $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.5$.



Hình 4. Đồ thị xác định điểm điện tích không (PZC) của TSH từ xơ dừa ở pH từ 2 - 12

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

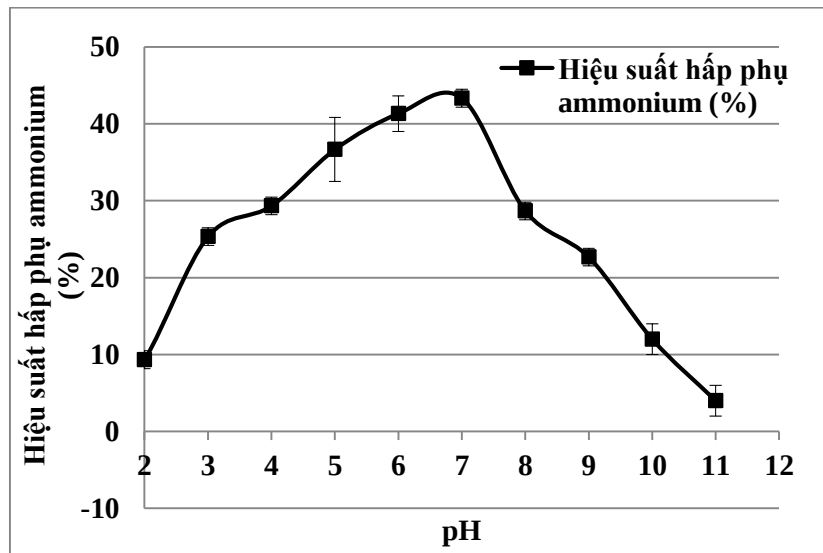


Hình 5. Đồ thị xác định điểm điện tích không (PZC) của TSH từ xơ dừa ở pH từ 5 - 6

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium, nitrite và nitrate của than sinh học từ xơ dừa

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ammonium của than sinh học từ xơ dừa



Hình 6. Đồ thị hiệu suất hấp phụ ammonium của than sinh học từ xơ dừa với sai số SD

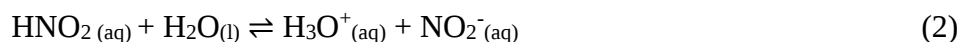
Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

Đối với ammonium biểu đồ có dạng hình chuông tuy nhiên pH tối ưu của quá trình là ở pH = 8 và hiệu suất xử lý đạt tối đa hơn 40%. Sự cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ trong quá trình proton hoá của nhóm chức ($-C = O$) trên bề mặt than xơ dừa theo cơ chế ($HA + B \rightarrow A^- + HB^+$) ở pH thấp có thể là nguyên nhân dẫn đến hiệu suất hấp phụ ammonium thấp, bởi vì sự cạnh tranh của ion H^+ và ion NH_4^+ ở pH càng thấp thì càng có lợi cho H^+ . Chính vì vậy, khi pH càng tăng thì ion H^+ càng giảm, giảm sự cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ tại các vị trí hấp phụ, nhờ vậy mà NH_4^+ được hấp phụ tốt hơn. Bên cạnh đó, tỷ lệ NH_3 và NH_4^+ trong dung dịch phụ thuộc pH và ở giá trị pH càng cao thì hầu hết NH_4^+ sẽ chuyển thành NH_3 ($NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$), từ đó dẫn đến hiệu suất xử lý cực thấp và hầu như không thể xử lý ammonium trong dung dịch (Khalil, Sergeevich, &

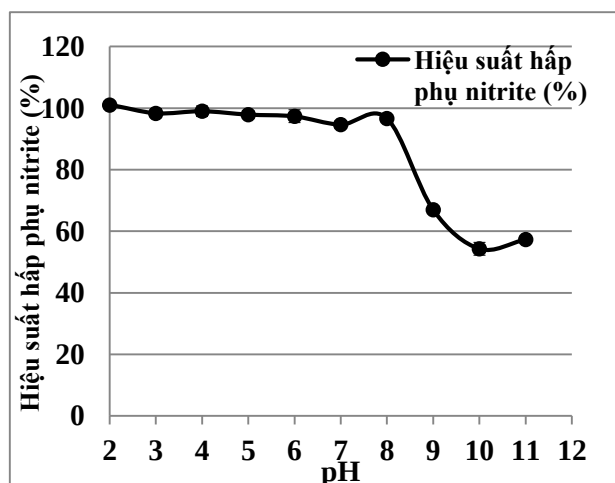
Borisova, 2018). Kết hợp với điểm điện tích không của than sinh học từ xơ dừa là 5.2 nên khi pH của vật liệu (4.06) < 5.2 thì bề mặt than mang điện tích dương nên khó hấp phụ cation NH_4^+ . Cũng tương tự với nghiên cứu của Hafshejani và cộng sự (2016) về sự liên hệ giữa pH và pH_{PZC} của vật liệu hấp phụ, trong đó, khi pH của dung dịch thấp hơn pH_{PZC} , bề mặt than mang điện tích dương vì chứa các ion H^+ , trong trường hợp này than sinh học sẽ hấp phụ tốt các ion âm như NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ... ngược lại khi pH của dung dịch cao hơn pH_{PZC} sẽ hấp phụ tốt đối với các ion dương như NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ nitrite và nitrate của than sinh học từ xơ dừa

Than sinh học xơ dừa có hiệu suất xử lý nitrite đạt cực đại là $100 \pm 1\%$ tại pH = 2, gấp 1.9 lần so với hiệu suất xử lý nitrite thấp nhất là $54.33 \pm 2.08\%$ tại pH = 11. Đối với nitrate, hiệu suất xử lý cao nhất và thấp nhất là $99.78 \pm 1.35\%$ tại pH = 2 và $28.11 \pm 1.34\%$ tại pH = 12 (chênh lệch hơn 3.5 lần). Tuy nhiên khi pH tăng, hiệu suất xử lý nitrate có xu hướng giảm rồi tăng đột ngột lên $91.11 \pm 1.58\%$ tại pH = 10 rồi lại giảm sâu xuống $38.22 \pm 4.11\%$ tại pH = 11. Khả năng hấp phụ nitrite và nitrate của than xơ dừa cũng dựa trên điện tích bề mặt của than xơ dừa với $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.2$ vậy nên ở pH < pH_{PZC} bề mặt than mang điện tích dương do các phản ứng proton hóa, do đó làm tăng lực hút tĩnh điện giữa bề mặt than sinh học với các ion tích điện âm như nitrate và nitrite (Chintala & ctg., 2013), tuy nhiên, khi pH > pH_{PZC} hiệu suất xử lý của than xơ dừa giảm mạnh do bề mặt than lúc này có sự cạnh tranh giữa ion NO_2^- , NO_3^- với OH^- tại các vị trí hấp phụ giống nhau (Cengeloglu, Tor, Ersoz, & Arslan, 2006). Ngoài ra, khi ở các giá trị pH thấp, ion nitrite có thể tồn tại trong dung dịch ở dạng HNO_2 , vì HNO_2 là một acid yếu với giá trị $K_a = 5.6 \times 10^{-4}$ (phương trình 2).

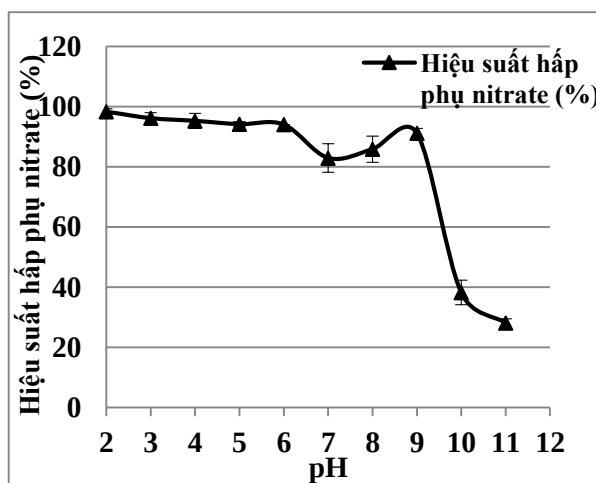


Thêm vào đó các nghiên cứu của Namasivayam và Sureshkumar (2008) khi tìm hiểu về khả năng hấp phụ của than sinh học xơ dừa đối với Cr (VI), SO_4^{2-} và các anion khác đều cho kết quả tối ưu ở pH có tính acid. Ngoài ra, nghiên cứu của Santhy và Selvapathy (2006) cũng có kết quả tương tự với kết luận than xơ dừa có khả năng loại bỏ tốt nhất các hợp chất thuốc nhuộm ở khoảng pH từ 1 - 3.



Hình 7. Đồ thị hiệu suất hấp phụ nitrite của than sinh học từ xơ dừa với sai số SD

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện



Hình 8. Đồ thị hiệu suất hấp phụ nitrate của than sinh học từ xơ dừa với sai số SD

Nguồn: Từ kết quả nghiên cứu của nhóm thực hiện

4. Kết luận

Các đặc tính hóa lý và cấu trúc vật liệu than sinh học từ xơ dừa rất phù hợp để tham gia trong quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ, kim loại với đặc điểm diện tích bề mặt riêng khá lớn 378.41 m²/g, kích thước lỗ rỗng vi mao quản và các nhóm chức bề mặt có khả năng trao đổi ion như O-H, -C = O, -C = C. Than sinh học từ xơ dừa có điểm điện tích không pH_{PZC} là 5.2 và có cấu trúc carbon vô định hình. Tại pH 8 và pH 2 là khoảng pH tối ưu của quá trình hấp phụ các hợp chất ammonium, nitrite và nitrate với hiệu suất hấp phụ lần lượt là 40%, 99.78% và 99.11%. Tuy nhiên, hiệu suất tạo than sinh học xơ dừa trong nghiên cứu khoảng 27.66% khá thấp, nhằm tăng hiệu suất tạo than nhóm sẽ khảo sát thêm ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ và thời gian nhiệt phân để tăng khối lượng vật liệu thu được. Ngoài ra, để tăng cường khả năng hấp phụ các hợp chất nitrogen trong nước, nhóm nghiên cứu khuyến nghị nên khảo sát thêm các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ như thời gian, khối lượng than và nồng độ hấp phụ tối thiểu nhằm tăng hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm của vật liệu than xơ dừa hướng đến ứng dụng trong quá trình xử lý nước thải, khí thải.

Tài liệu tham khảo

- Arsène, M.-A., Bilba, K., & Onésippe, C. (2017). Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic-based composites. In *Sustainable and nonconventional construction materials using inorganic bonded fiber composites* (pp. 69-123). doi:10.1016/B978-0-08-102001-2.00004-8
- Castilla-Caballero, D., Barraza-Burgos, J., Gunasekaran, S., Roa-Espinosa, A., Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., ... Vázquez-Rodríguez, S. (2020). Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data in Brief*, 28(2), 1-11.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., & Arslan, G. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 51(3), 374-378.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Papiernik, S. K., Malo, D. D., Clay, D. E., ... Gulbrandson, D. W. (2013). Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179(7), 250-257.
- Davidson, E. A. (2009). The contribution of manure and fertilizer nitrogen to atmospheric nitrous oxide since 1860. *Nature Geoscience*, 2(9), 659-662.
- Devens, K. U., Neto, S. P., do A. Oliveira, D. L., & Gonçalves, M. S. (2018). Characterization of biochar from green coconut shell and orange peel wastes. *Revista Virtual de Química*, 10(2), 288-294.
- Fidel, R. B., Laird, D. A., & Spokas, K. A. (2018). Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*, 8(1), 1-11.
- Hafshejani, L. D., Hooshmand, A., Naseri, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F., & Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95(2016), 101-111.
- Halfhide, T., Lalgee, L. J., Singh, K. S., Williams, J., Sealy, M., Manoo, A., & Mohammed, A. (2019). Nutrient removal using spent coconut husks. *H2Open Journal*, 2(1), 125-136.
- Hettiarachchi, E., Perera, R., Perera, A. D. L. C., & Kottegoda, N. (2016). Activated coconut coir for removal of sodium and magnesium ions from saline water. *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22341-22352.

- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110, 50-56.
- Khalil, A., Sergeevich, N., & Borisova, V. (2018). Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorption Science & Technology*, 36(5/6), 1294-1309.
- Kragovica', M., Stojmenovic', M., Petrovic', J., Loredó, J., Pasalic', A., Nedeljkovic', A., & Ristic', I. (2019). Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pHpzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite. *Elsevier*, 32(2019), 286-293.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation* (2nd ed.). London, UK: Routledge, Taylor & Francis Group.
- Mathura, N., Cree, D., & Mulligan, R. P. (2014). Characterization and utilization of coconut fibers of the caribbean. *MRS Proceedings*, 1611(2), 95-104. doi:10.1557/opl.2014.764
- Namasivayam, C., & Sureshkumar, M. V. (2008). Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresource Technology*, 99(7), 2218-2225.
- Nguyen, P. D., Do, P. T. M., Nguyen, C. H., Pham, T. N., & Nguyen, L. X. (2021). Sự hấp phụ nitrat của than sinh học sản xuất từ trấu (*O. sativa* L., OM5451) [Nitrate adsorption of biochar produced from rice husk (*O. sativa* L., OM5451)]. *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên*, 130(1A), 31-39.
- Pham, T. N., Tang, N. L. H., Dang, T. T. M., Nguyen, P. D., Do, P. T. M., Nguyen, L. X., & Nguyen, C. H. (2021). Ảnh hưởng của pH, khối lượng, thời gian và nồng độ nitrate lên khả năng hấp phụ nitrate của than tre trong nước thải biogas [Effect of pH, volume, time and nitrate concentration on nitrate adsorption capacity of biochar of bamboo in biogas wastewater]. *Tạp chí Khoa học Trường đại học Cần Thơ*, 2021(1), 14-23.
- Qian, K., Kumar, A., Patil, K., Bellmer, D., Wang, D., Yuan, W., & Huhnke, R. L. (2013). Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char. *Energies*, 6(8), 3972-3986.
- Rafiq, M. K., Bachmann, R. T., Rafiq, M. T., Shang, Z., Joseph, S., & Long, R. (2016). Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *PloS One*, 11(6), 1-17.
- Reay, D. S., Davidson, E. A., Smith, K. A., Smith, P., Melillo, J. M., Dentener, F., & Crutzen, P. J. (2012). Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nature Climate Change*, 2(6), 410-416.
- Samsudin, M. H., Hassan, M. A., Idris, J., Ramli, N., Yusoff, M. M. Z., Ibrahim, I., ... Shirai, Y. (2019). A one-step self-sustained low temperature carbonization of coconut shell biomass produced a high specific surface area biochar-derived nano-adsorbent. *Waste Management & Research*, 37(5), 551-555.
- Santhy, K., & Selvapathy, P. (2006). Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*, 97(11), 1329-1336.
- Stuart, B. (1996). *Modern infrared spectroscopy*. New York, NY: Willy.

- Suman, S., & Gautam, S. (2017). Pyrolysis of coconut husk biomass: Analysis of its biochar properties. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(8), 761-767.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125(12), 70-85.
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 1-25.
- Vasujini, P., Dandeniya, W. S., & Dharmakeerthi, R. S. (2014) Assessing the quality of biochar produced from coconut husk. *Journal of the Soil Science Society of Sri Lanka*, 24, 21-28.
- Vo, T. T. M., Nguyen, K. M., Nguyen, N. T. H., Tran, A. T., Pham, N. T. A., Nguyen, D. T., ... Tran, T. N. Q. (2021). Ảnh hưởng của nhiệt độ nhiệt phân đến tính chất hóa lý của than sinh học từ trấu [Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties of rice husk biochar]. *Tạp chí Khoa học Đại học Mở TP. Hồ Chí Minh*, 16(1), 126-141.
- Zhang, L., Tu, L., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z., Li, C., ... Li, W. (2018). Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC Advances*, 8(74), 42280-42291.

