

## KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Pb (II) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG THAN HOẠT TÍNH CÓ NGUỒN GỐC TỪ VỎ TRÁU

**NGUYỄN MẬU THÀNH**  
Trường Đại học Quảng Bình  
**NGUYỄN THANH BÌNH**  
Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà Lạt

### 1. Lý do nghiên cứu

Sự hiện diện của các ion kim loại nặng trong môi trường nước là mối lo ngại lớn do chúng có tác hại đến sức khỏe con người và động vật. Chì (Pb (II)) là một trong những kim loại độc hại được đưa vào môi trường chủ yếu thông qua các ứng dụng công nghiệp khác nhau như pin, nhiên liệu, sơn, xây dựng, xưởng đúc, khai thác mỏ, hàn, men gốm, đồ chơi hay một số loại mỹ phẩm... Do độc tính và tính chất không phân hủy sinh học nên ô nhiễm Pb (II) đã gây sự chú ý trên toàn thế giới [1]. Ion chì thường tồn tại trong nước thải công nghiệp, nông nghiệp và nước rỉ của rác thải từ các bãi chôn lấp với nồng độ tương đối cao [2]. Ở nồng độ cao Pb (II) hoàn toàn có hại cho con người và sinh vật, bởi các vấn đề sức khỏe phổ biến như buồn nôn, co giật, hôn mê, suy thận, ung thư và các tác động khó lường đối với quá trình trao đổi chất [3]. Do đó, việc phát triển các vật liệu mới để loại bỏ Pb (II) ra khỏi dung dịch nước một cách thích hợp rất có ý nghĩa đối với sức khỏe con người và môi trường. Trong những năm gần đây, nhiều kỹ thuật đã được phát triển để loại bỏ kim loại khỏi nước thải, chẳng hạn như trao đổi ion, kết tủa hóa học, lọc, quy trình màng, xử lý bằng thực vật và hấp phụ... Trong số các phương pháp này, thì hấp phụ là một trong những công nghệ loại bỏ phổ biến nhất và đã thu hút được sự chú ý rộng rãi do ưu điểm của nó là chi phí thấp, quy trình đơn giản và hiệu quả loại bỏ cao [4].

Than hoạt tính (Activated Carbon, AC) được coi là chất hấp thụ hiệu quả và thân thiện với môi trường vì nó có cấu trúc đặc biệt, thể tích lỗ xốp cao, diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt tốt, cũng như tính ổn định axit và bazơ cao với các nhóm chức bề mặt khác nhau nên có nhiều ứng dụng quan trọng để hấp phụ các ion kim loại nặng [5]. Bên cạnh đó, AC cũng đã được điều chế từ các chất thải nông nghiệp như vỏ quả óc chó, vỏ hạt cọ, vỏ dừa, vỏ chanh, vỏ cam, lõi ngô, bã mía, bã chè, gỗ mùn cưa và vỏ trấu [6]... Mặt khác, Việt Nam là một nước nông nghiệp, cả trong quá khứ, hiện tại, nó ảnh hưởng trực tiếp và mạnh mẽ nhất đến sự ổn định và phát triển của đất nước. Cho nên sản xuất nông nghiệp đóng một vai trò vô cùng quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, đặc biệt là sản xuất lúa gạo đã từng giúp Việt Nam đứng thứ hai trên thế giới về xuất khẩu. Các phụ phẩm phế thải này được sử dụng làm nhiên liệu phổ biến để nấu ăn tại các vùng nông thôn hoặc đổ trực tiếp vào môi trường, nên gây ra ô nhiễm môi trường. Do đó, việc chuyển đổi các chất thải nông nghiệp như vỏ trấu để tạo ra các vật liệu cacbon bền vững là rất quan trọng nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Ngoài ra, nó có thể thúc đẩy nền kinh tế bằng cách chuyển đổi một cách nhanh chóng các nguồn tài nguyên này thành một số sản phẩm phụ có giá trị cao hơn [7]. Vì vậy, việc loại bỏ ion kim loại chì trong dung dịch nước bằng than hoạt tính có nguồn gốc từ vỏ trấu là việc làm

cần thiết và có nhiều ý nghĩa thực tiễn.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ hãng Merck, Đức gồm:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) và Dimethylformamide ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ) được mua từ hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100ml, 200ml, 500ml, 1000ml, micropipet các loại, cốc niken có nắp, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, máy lắc, cối chày mã não, lò nung, tủ sấy, máy siêu âm Cole - Parmer 8890. Hình thái sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và phổ EDX được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10 kV. Thiết bị phổ hấp thụ nguyên tử Zeenit 700P của hãng Analytika Jena (Đức).

### 2.2. Tổng hợp AC từ vỏ trấu

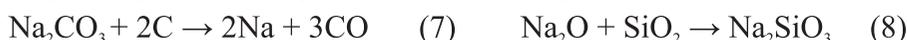
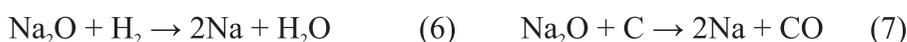
Lấy vỏ trấu sau khi đã được rửa sạch, sấy khô đem ngâm với dung dịch  $\text{HNO}_3$  1M trong 24 giờ để loại bỏ các kim loại nặng. Vỏ trấu sau khi ngâm  $\text{HNO}_3$  được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm. Cho vỏ trấu đã xử lý vào đáy chén nickel có nắp đậy, nung ở nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$  trong vòng 2 giờ, thu được than trấu (RH). Cân 20gam RH, ngâm trong 200ml dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ để loại bỏ  $\text{SiO}_2$ , sau đó rửa sạch nhiều lần bằng nước cất hai lần và sấy khô, thu được mẫu than trấu đã loại bỏ silica (RHS). Tiếp theo, trộn 2g RHS với 2g  $\text{NaOH}$  trong chén nickel có nắp đậy. Nung hỗn hợp ở nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$  trong vòng 2 giờ. Rửa hỗn hợp sau khi nung nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ lượng  $\text{NaOH}$  còn dư, sấy khô ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ, thu được carbon hoạt tính (AC) [8].

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Quá trình hoạt hóa và cacbon hóa

Quá trình hoạt hóa giữa hydroxit kiềm và tro trấu rất phức tạp. Thông thường, phản ứng hoá học có thể như sau:  $4\text{NaOH} + \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}_2$  (1)

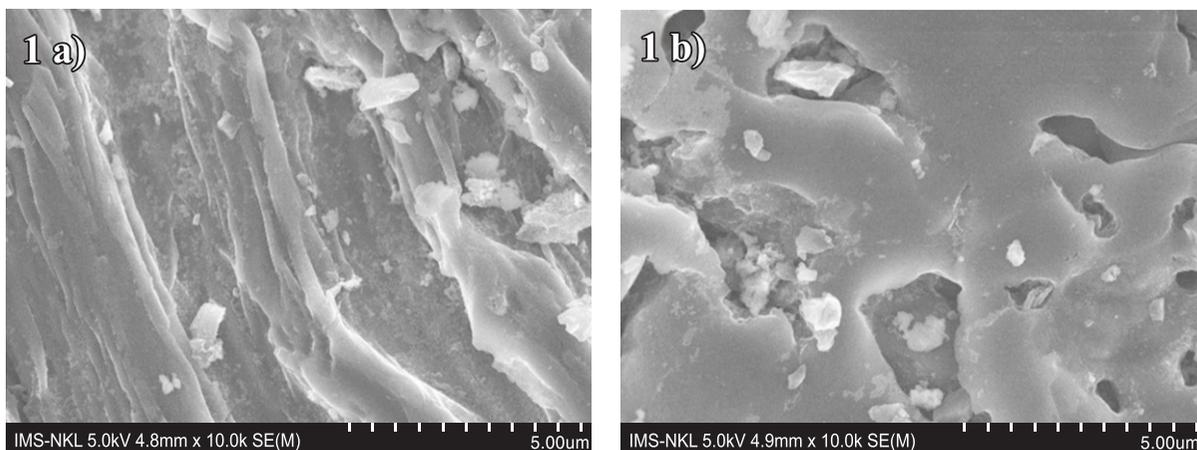
Một số phản ứng dưới đây có thể xảy ra đồng thời trong quá trình phân hủy của natri hydroxit và sự khử cacbon để loại bỏ các nguyên tử khác và silic [9].



Trong các phản ứng trên thì phản ứng số (8) là điểm đặc biệt của phương pháp này, nó quan trọng trong quá trình kích hoạt. Carbon và silica vô định hình có trong vỏ trấu mất đi thông qua các phản ứng trên và cấu trúc lỗ rỗng được hình thành. Khi tỷ lệ  $\text{NaOH}/\text{C}$  thích hợp, phản ứng hoạt hoá được cải thiện và số lượng lỗ rỗng trong vỏ trấu tăng lên, do đó diện tích bề mặt riêng tăng lên [10].

### 3.2. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM

Để quan sát hình thái học bề mặt của vật liệu trước và sau khi hoạt hoá bằng  $\text{NaOH}$ , nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát vật liệu RH và AC qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở cùng độ phóng đại ( $5 \mu\text{m}$ ) được thể hiện lần lượt trong hình 1a và 1b.



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu RH (a) và AC (b)

Từ hình 1 có thể thấy rõ hình thái của RH có cấu trúc dạng tấm, không đều với các khe hở trên bề mặt và định hướng ngẫu nhiên. Các tấm này đan xen vào nhau tạo ra một sóng lớn nhỏ khác nhau, điều này khẳng định cấu trúc vô định hình. Nhưng hình 1b lại cho thấy có sự tập hợp mạnh mẽ của các hạt với kích thước vài chục micromet, với cấu trúc xốp và có lỗ, các lỗ chân lông này được làm sạch khi tẩy các tế bào chết so với RA. Hơn nữa, các lỗ rỗng được tìm thấy rõ trên bề mặt của vật liệu, chứng tỏ là do sự hoạt hóa của NaOH. Bởi theo Pandey B. K và cộng sự thì khi hoạt hóa, các cấu trúc xốp với các rãnh sâu được tạo ra trên bề mặt với sự khuếch tán của NaOH vào các cấu trúc xốp của cacbon nên tạo ra các lỗ rỗng [11]. Các lỗ rỗng lớn tạo ra diện tích bề mặt cao hơn sẽ cho phép than hoạt tính có khả năng hấp phụ tốt hơn [12].

### 3.3. Khả năng loại bỏ chì trong nước của AC

Để thử nghiệm khả năng loại bỏ kim loại chì ra khỏi nước bởi than hoạt tính từ nguồn gốc vỏ trấu sau khi tổng hợp được. Nhóm nghiên cứu tiến hành lấy bốn (04) mẫu nước vào tháng 12/2022, trong đó hai mẫu nước mặt sông được lấy ở sông Lũy và sông Kiến Giang, được ký hiệu là M1 và M2. Hai mẫu nước hồ được lấy ở hồ Bầu Lái và ở rào Hiền Lộc, gần Bệnh viện Dinh 10 và ký hiệu là M3 và M4. Tất cả bốn vị trí lấy mẫu trên đều đi qua địa phận huyện Quảng Ninh, tỉnh Quảng Bình. Các mẫu nước được lấy lần lượt vào bốn chai nhựa PET sạch, đem về phòng thí nghiệm rồi chia thành hai phần, phần 1 (trước khi hấp phụ-đổi chứng) để nguyên và được dán nhãn tương ứng với là M1; M2; M3 và M4. Phần 2 (thí nghiệm hấp phụ-sau khi hấp phụ) được lấy lần lượt 200 ml, cho vào bốn cốc thủy tinh 250ml tương ứng rồi cho thêm vào mỗi cốc là 0,5 g AC tổng hợp được ở thời gian là 2 giờ, sau đó gạn, lọc và lấy phần nước lọc, được ký hiệu lần lượt là M1-1; M2-1; M3-1 và M4-1, để gửi mẫu đi phân tích.

Để có kết quả về hàm lượng chì trước và sau khi xử lý bằng AC, nhóm nghiên cứu gửi mẫu phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) với phương pháp thử là SMEWW311B:2017, được đo tại Trung tâm Kỹ thuật Đo lường Thử nghiệm, Sở Khoa học và Công nghệ Quảng Bình. Kết quả thu được ở thể hiện trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1. Kết quả thử nghiệm xử lý mẫu nước sông và tiêu chuẩn nước mặt

Tên mẫu nước	Ký hiệu	Kim loại	Lượng KL trước khi hấp phụ (mg/L)	Lượng KL đã hấp phụ (mg/L)	Lượng KL còn lại sau hấp phụ (mg/L)	Lượng KL được loại bỏ (%)
Nước sông	M1	Pb (II)	< 0,006	-	< 0,006	-
	M2		0.05	0.03	0.02	60
Giá trị giới hạn các thông số chất lượng nước mặt						
Thông số			Giá trị giới hạn theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT (mg/L)			
			A		B	
			A1	A2	B1	B2
Pb (II)			0,02	0,02	0,05	0,05

Từ kết quả bảng 1 cho thấy, hàm lượng Pb<sup>II</sup> ban đầu ở sông Luỹ và sông Kiên Giang đều nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn QCVN 08-MT:2015/BTNMT, từ mức A2-B1. Tức là dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt nhưng phải áp dụng công nghệ xử lý phù hợp hoặc dùng cho mục đích tưới tiêu, thủy lợi. Nghiên cứu thử nghiệm xử lý một số mẫu nước sông chứa chì thì hiệu suất loại bỏ chì của than hoạt tính mà nhóm nghiên cứu tổng hợp được là khá cao (trên 60%), trong thời gian ngắn. Từ đó có thể kết luận về triển vọng ứng dụng vật liệu than hoạt tính để hấp phụ kim loại chì ra khỏi nguồn nước sông.

Tương tự, kết quả thử nghiệm loại bỏ ion kim loại chì ra khỏi nước hồ cũng được thể hiện qua bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm xử lý mẫu nước hồ và tiêu chuẩn nước thải

Tên mẫu nước	Ký hiệu	Kim loại	Lượng KL trước khi hấp phụ (mg/L)	Lượng KL đã hấp phụ (mg/L)	Lượng KL còn lại sau hấp phụ (mg/L)	Lượng KL được loại bỏ (%)
Nước hồ	M3	Pb (II)	0,305	0,297	0,008	97,4
	M4		0,218	0,211	0,007	96,8
Giá trị giới hạn các thông số chất lượng nước thải						
Thông số			Giá trị giới hạn theo QCVN 40:2011/BTNMT (mg/L)			
			Giá trị C			
			A		B	
Pb (II)			0,1		0,5	

Từ bảng 2 cho thấy, hàm lượng Pb<sup>II</sup> ban đầu đều nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT, từ mức A-B. Tức là nước thải khi vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt, mà chỉ dùng cho tưới tiêu hay giao thông thủy. Sau khi xử lý bằng AC, kết quả hiệu suất xử lý Pb (II) đạt trên 96,8% trong thời gian xử lý là 2 giờ, đạt QCVN 40:2011/BTNMT ở cả cột A và cột B. Từ đó cho thấy, nồng độ Pb<sup>II</sup> sau xử lý đạt QCVN cho phép, nên phù hợp khi xử lý các kim loại này trong nước thải.

### 5. Kết luận

Đã tận dụng được phế thải nông nghiệp là vỏ trấu để điều chế than hoạt tính bằng phương pháp hoạt hóa hóa học. Qua ảnh SEM cho thấy, vật liệu có cấu trúc xốp, có lỗ phát triển tốt với các kích thước khác nhau. Ứng dụng của than hoạt tính để xử lý chì trong mẫu nước mặt sông và nước mặt hồ, kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tương đối cao (60%) đối với nước mặt sông và 96,8% với nước hồ, trong thời gian thử nghiệm hấp phụ là 2 giờ ■

### Tài liệu tham khảo:

1. Chakravarty S, Mohanty A, Sudha TN, Upadhyay A, Konar J, Sircar J, et al., "Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*)". *Journal of hazardous materials*, vol. 173, no. 1-3, pp. 502-509, 2010.
2. Machida M, Mochimaru T, Tatsumoto H, "Lead (II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution". *Carbon*, vol. 44, no. 13, pp. 2681-2688, 2006.
3. Li Y-H, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y, "Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes". *Water research*, vol. 39, no. 4, pp. 605-619, 2005.
4. Park J-H, Ok YS, Kim S-H, Cho J-S, Heo J-S, Delaune RD, et al., "Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions". *Chemosphere*, vol. 142, pp. 77-83, 2016.
5. Astuti W, Sulistyaningsih T, Kusumastuti E, Thomas GYRS, Kusnadi RY, "Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal". *Bioresource technology*, vol. 287, pp. 121426, 2019.
6. Roy S, Das P, Sengupta S, "Treatability study using novel activated carbon prepared from rice husk: column study, optimization using response surface methodology and mathematical modeling". *Process Safety Environmental Protection*, vol. 105, pp. 184-193, 2017.
7. Daouda A, Domga T, Richard D, Koyang J, Bertrand NG, Massai H, "Facile Synthesis of Activated Carbon Derived from Rice Husk and Jatropha Shell, Characterization and its Application in the Enhanced Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> in Aqueous Solution". *research square*, 2022.
8. Singh P, Bahadur J, Pal KJG, "One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications". *Graphene*, vol. 6, no. 3, pp. 61-71, 2017.
9. Guo Y, Yang S, Yu K, Zhao J, Wang Z, Xu H, "The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon". *Materials chemistry physics* vol. 74, no. 3, pp. 320-332, 2002.
10. Nguyen TB, Nguyen ND, Van Ha C, Tran TT, Ha KL, Nguyen MT, "Than hoạt tính từ vỏ trấu: tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng trong hấp phụ Cr (III) và Pb (II) từ dung dịch nước". vol. 132, no. 1A, pp. 83-93, 2023.
11. Pandey BK, Khan SH, Chattree A, "Preparation and characterization of activated carbon derived from rice husk by NaOH activation". *International Journal of Mathematics Physical Sciences Research*, vol. 3, no. 2, pp. 158-164, 2015.
12. Oh G-H, Yun C-H, Park C-R, "Role of KOH in the one-stage KOH activation of cellulosic biomass". *Carbon letters*, vol. 4, no. 4, pp. 180-194, 2003.