



ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ NO_3^- LÊN THAN SINH HỌC BIẾN TÍNH TỪ CÂY MAI DƯƠNG

Trần Thị Cúc Phương*, Nguyễn Thị Phương

Phân hiệu Đại học Huế tại Quảng Trị

Tóm tắt. Từ cây mai dương (*Mimosa pigra* L.) nghiên cứu này đã chế tạo than sinh học và than sinh học biến tính với muối AlCl_3 ở các nồng độ khác nhau (0,5M, 1M, 2M và 3M). Các đặc trưng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), kỹ thuật hấp phụ khí Brunauer-Emmett-Teller (BET), xác định pH tại điểm không tích điện pH_{pzc} và khả năng hấp phụ NO_3^- trong dung dịch. Kết quả nghiên cứu cho thấy BA12 (than sinh học biến tính với AlCl_3 2M) cho khả năng hấp phụ NO_3^- tốt nhất (11,08 mg/g) cải thiện rất đáng kể so với than sinh học không biến tính (-1,55 mg/g). Mô hình động học hấp phụ bậc 1 và mô hình động học hấp phụ bậc 2 phù hợp với quá trình hấp phụ NO_3^- lên than BA12, cùng với các yếu tố mật độ điện tích dương và diện tích bề mặt ngoài lớn cho thấy sự hấp phụ cơ bản tuân theo cơ chế chính của quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý và hóa học.

Từ khóa: hấp phụ, *Mimosa pigra* L., NO_3^- , than sinh học

1 Mở đầu

Nitơ và photpho là các yếu tố dinh dưỡng quan trọng đối với thực vật vì tỷ lệ cung cấp các chất dinh dưỡng này thường kiểm soát hoặc hạn chế sự hình thành năng suất sơ cấp và sinh khối của thực vật dưới nước. Tuy nhiên, sự có mặt quá nhiều chất dinh dưỡng trong nước sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng, làm mất cân bằng hệ sinh thái trong nước và phá hủy môi trường sống của thủy sản [1, 2]. NO_3^- là một ion ổn định và hòa tan cao, khả năng đồng kết tủa hoặc hấp phụ thấp nên khó bị loại bỏ. Do đó, việc xử lý NO_3^- thường rất phức tạp và tốn kém [3]. Các quá trình thông thường để loại bỏ NO_3^- gồm 2 nhóm chính: phương pháp hóa lý và phương pháp sinh học. Tuy nhiên, các phương pháp hóa lý thường có chi phí vận hành cao và tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp đòi hỏi phải xử lý tiếp theo [4]; phương pháp sinh học khử NO_3^- thì quá trình thường diễn ra chậm và mất thời gian dài đối với nước thải có nồng độ NO_3^- cao [5].

Hấp phụ được xem là một trong những phương pháp hiệu quả nhất để loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi nước thải, đây là phương pháp rẻ tiền và dễ quản lý [6, 7]. Gần đây, việc sử dụng than sinh học (biochar) như một chất hấp phụ đã thu hút nhiều sự chú ý trong lĩnh vực xử lý nước thải [8]. Than sinh học là sản phẩm tạo ra từ quá trình nhiệt phân sinh khối trong điều kiện không có O_2 tương tự như kỹ thuật sản xuất than củi (charcoal), nhưng than sinh học được

* Corresponding: cucphuong@hueuni.edu.vn

sản xuất bằng phương pháp nhiệt phân hiện đại với các điều kiện nghiêm ngặt nên có nhiều lỗ xốp và nhóm chức năng trên bề mặt, nên có khả năng hấp phụ được nhiều chất ô nhiễm trong nước [9, 10], còn than củi chủ yếu dùng làm nhiên liệu đốt [11]. Tuy nhiên một vài nghiên cứu cho thấy than sinh học không được biến tính có hiệu quả hấp phụ chất ô nhiễm thấp hơn so với than sinh học đã được biến tính (modified biochar). Điều này là vì trên bề mặt của than sinh học không biến tính thường tích điện âm vì vậy sẽ cản trở việc hấp phụ các anion [2, 12]. Than sinh học có thể được biến tính bằng các tác nhân vật lý hoặc hóa học. Các tác nhân này có thể làm tăng diện tích bề mặt, thể tích lỗ, các nhóm chức, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ đối với các chất ô nhiễm [13-15].

Hiệu quả hấp phụ NO_3^- của than sinh học phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nguyên liệu sản xuất than sinh học, cách thức sản xuất và phương pháp biến tính. Trong nghiên cứu này, than sinh học làm từ cây mai dương biến tính với AlCl_3 đã được kiểm tra khả năng hấp phụ NO_3^- trong nước thải tổng hợp. Khía cạnh tích cực của nghiên cứu này là sử dụng loại cây ngoại lai có hại đối với môi trường sinh thái để làm nguyên liệu sản xuất chất hấp phụ. Đây là loài cây được xếp trong danh sách 100 loài cây xâm lấn nguy hiểm nhất thế giới [16]. Tuy nhiên có rất ít nghiên cứu sử dụng loài cây này để sản xuất than sinh học. Do đó kết quả của nghiên cứu sẽ đưa ra được những đặc tính về một loại than sinh học mới có khả năng áp dụng trong xử lý nước thải, đồng thời góp phần bảo vệ môi trường sinh thái từ loài thực vật xâm hại nguy hiểm này.

2 Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1 Chế tạo than sinh học và than sinh học biến tính

Bước 1: chuẩn bị vật liệu

Cây mai dương (*Mimosa pigra* L.) thu thập ở địa bàn Quảng Trị được sử dụng làm sinh khối để chế tạo than sinh học. Thân cây mai dương sau khi được loại bỏ lá và vỏ được cắt nhỏ và phơi khô tự nhiên ngoài trời nắng trong 3 ngày, tiếp tục được xay nhỏ thành mẫu có kích thước nhỏ hơn 2 mm và rửa sạch 2 lần bằng nước cất. Sau khi rửa để loại bỏ tạp chất, nguyên liệu được làm khô và sấy ở nhiệt độ 105 °C bằng tủ sấy trong 24 giờ.

Bước 2: tạo than sinh học

Than sinh học không biến tính: vật liệu sạch, khô ở trên được gói trong giấy kẽm nung trong lò (FX-14, Daihan, Hàn Quốc) gia nhiệt với tốc độ 10 °C/ phút cho đến đạt 500 °C và giữ trong 2 giờ [17].

Than sinh học biến tính: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, sản xuất tại công ty Hoá chất Xilong, Trung Quốc) được dùng để pha các dung dịch AlCl_3 0,5M, AlCl_3 1M, AlCl_3 2M và AlCl_3 3M. Vật liệu khô và sạch ở bước 1 được ngâm trong các dung dịch muối nhôm vừa pha với tỉ lệ khối lượng vật liệu và thể tích dung dịch là 1: 7 g/mL. Các hỗn hợp này được khuấy trộn trong 6 giờ ở nhiệt

độ phòng và sau đó lọc loại bỏ dung dịch dư và làm khô ở 80 °C trong 48 giờ [17]. Mục đích để tạo hỗn hợp trong đó muối $AlCl_3$ được phân tán và bám đều lên bề mặt sinh khối, giúp tăng cường hiệu quả nhiệt phân tạo cấu trúc xốp, tăng cường diện tích bề mặt trong than sinh học.

Sau khi đã làm khô, hỗn hợp vật liệu được đưa vào lò nung và vận hành với điều kiện tương tự điều chế than sinh học không biến tính.

Than sinh học thu được sau khi để nguội được rửa 2 lần bằng nước cất, sấy khô 24 giờ trong lò rồi nghiền nhỏ và rây qua lỗ có kích thước 0,25 mm (60-mesh).

Sản phẩm thu được được đặt tên BA10 (than sinh học không biến tính) và theo nồng độ muối nhôm dùng để biến tính: BA10,5, BA11, BA12, BA13.

2.2 Đặc điểm của than sinh học

Phổ FTIR được phân tích bằng máy đo phổ MB102- Bomen (Canada) ở vùng hồng ngoại trung bình 4000-400 cm^{-1} với độ phân giải 4 cm^{-1} . Bề mặt than sinh học được đánh giá hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét FESEM Hitachi S-4700 (Nhật Bản), và sử dụng máy ASAP 2020 V3.00H (Mỹ) để xác định đặc tính cấu trúc lỗ rỗng. Điểm đẳng điện (pH_{zpc}) được đo bằng phương pháp chuyển dịch pH [18]. Giá trị pH ban đầu (pH_i) của dung dịch NaCl 0,1 M được điều chỉnh từ 2 đến 12 bằng cách thêm dung dịch NaOH 0,1M hoặc dung dịch HCl 0,1 M. Sau đó, lấy vào mỗi bình nón (có dung tích 100mL) 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH và thêm 0,2 g than sinh học, lắc bình ở nhiệt độ phòng, sau 24 giờ đo giá trị pH của dung dịch (pH_f). Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc thay đổi pH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) vào pH ban đầu cắt trục hoành chính tại vị trí pH_{zpc} , tức là pH_{zpc} được xác định tại điểm $\Delta pH = 0$.

2.3 Hấp phụ NO_3^-

Dung dịch NO_3^- được điều chế từ KNO_3 (99%, sản xuất tại công ty Hoá chất Xilong, Trung Quốc). Thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trong cốc 100mL. Lấy 0,1g than sinh học và 50 mL dung dịch NO_3^- cho vào cốc và khuấy bằng thiết bị jarrest (JLT6 Jarrest, Italy) ở tốc độ 120 vòng/phút tại nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Hỗn hợp sau khi khuấy được lọc bằng màng phễu lọc kim tiêm với kích thước lỗ 0,45 μm để loại bỏ chất rắn lơ lửng trong dung dịch, phần dung dịch được đưa đi xác định nồng độ NO_3^- .

Các thí nghiệm kiểm chứng được thực hiện với dung dịch NO_3^- không thêm than sinh học hoặc thay thế dung dịch NO_3^- bằng nước cất và thêm than sinh học vào thí nghiệm. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình. Xác định nồng độ NO_3^- bằng phương pháp TCVN 6180:1996 và được đo bằng máy quang phổ tử ngoại ở bước sóng 410nm (máy quang phổ Hitachi U-2910, Nhật Bản).

Dung lượng hấp phụ của than sinh học tại các thời điểm t khác nhau (q_t , mg/g) và dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e , mg/g) được tính theo công thức (1) và (2):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

trong đó: C_0 , C_e và C_t (mg/L) tương ứng là nồng độ NO_3^- ban đầu, lúc cân bằng và tại thời điểm t ; V (L) là thể tích dung dịch; m (g) là khối lượng than sinh học.

Động học hấp phụ của than sinh học được xác định theo dung lượng hấp phụ NO_3^- tại các thời điểm t khác nhau của các chúng. Dung lượng hấp phụ được xác định tại thời điểm 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 và 300 phút. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc một, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai và mô hình khuếch tán nội hạt đã được sử dụng để phân tích và mô hình hoá các dữ liệu động học hấp phụ theo các công thức (3), (4), (5):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{0,5} + C \quad (5)$$

trong đó: q_t , q_e (mg/g) tương ứng là dung lượng hấp phụ của than sinh học tại thời điểm t và thời điểm cân bằng; k_1 (ph^{-1}) là hằng số tốc độ theo mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc một; k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$) là hằng số tốc độ theo mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai; k_3 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-0,5}$) là hằng số tốc độ khuếch tán; and C (mg/g) là hằng số chặn.

3 Kết quả và thảo luận

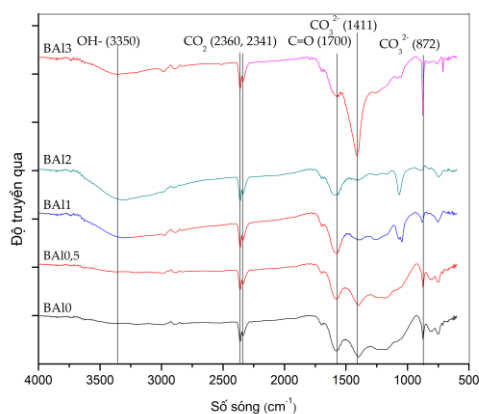
3.1 Đặc điểm của than sinh học

Thí nghiệm đã xác định giá trị pH_{pzc} của các mẫu than BA10, BA10,5, BA11, BA12 và BA13 lần lượt là 6,00, 6,78, 7,49, 7,80 và 7,71. Khi pH dung dịch thí nghiệm thấp hơn pH_{pzc} , các mẫu than sinh học mang điện tích dương và ngược lại chúng mang điện tích âm.

Phương pháp phân tích FTIR được sử dụng để quan sát các nhóm chức trong vật liệu. Kết quả của phổ FTIR của than sinh học trong nghiên cứu này được thể hiện trong hình 1.

Từ hình 1 ta thấy trong than có sự có mặt của CO_2 do có phổ tại số sóng 2341 cm^{-1} và 2360 cm^{-1} [19]. Ngoài trừ mẫu BA10, trong các mẫu than biến tính đều xuất hiện dải phổ -OH ở số sóng 3350 cm^{-1} [20], do các mẫu than sinh học biến tính tạo thành một lượng nhỏ hợp chất nhôm hydroxit. Các mẫu than đều chứa vân phổ có số sóng tại 872 cm^{-1} [21] và 1411 cm^{-1} [22] của ion cacbonat, tuy nhiên cường độ mạnh nhất đạt được ở mẫu BA13, do trong mẫu than này chứa hàm lượng Al nhiều nhất, khi nhiệt độ cao ion Al^{3+} dễ dàng tiếp xúc và phản ứng với thành

phần cacbon và oxi có trong vật liệu nên đã thúc đẩy việc tạo ra nhiều hợp chất nhôm cacbonat hơn và làm giảm hợp chất nhôm hydroxit so với các than sinh học biến tính khác. Đỉnh phổ ở số sóng 1700 cm^{-1} được gán cho dao động không đối xứng $\text{C}=\text{O}$ [23] xuất hiện trong tất cả các mẫu than. Liên kết $\text{Al}=\text{O}$ kéo dài trong tinh thể nano ở số sóng 1075 cm^{-1} [24] có mặt trong than sinh học biến tính nhưng không có trong mẫu than BA10, cho thấy rằng các hạt nano nhôm oxit và nhôm hydroxit tồn tại trong than sinh học biến tính.

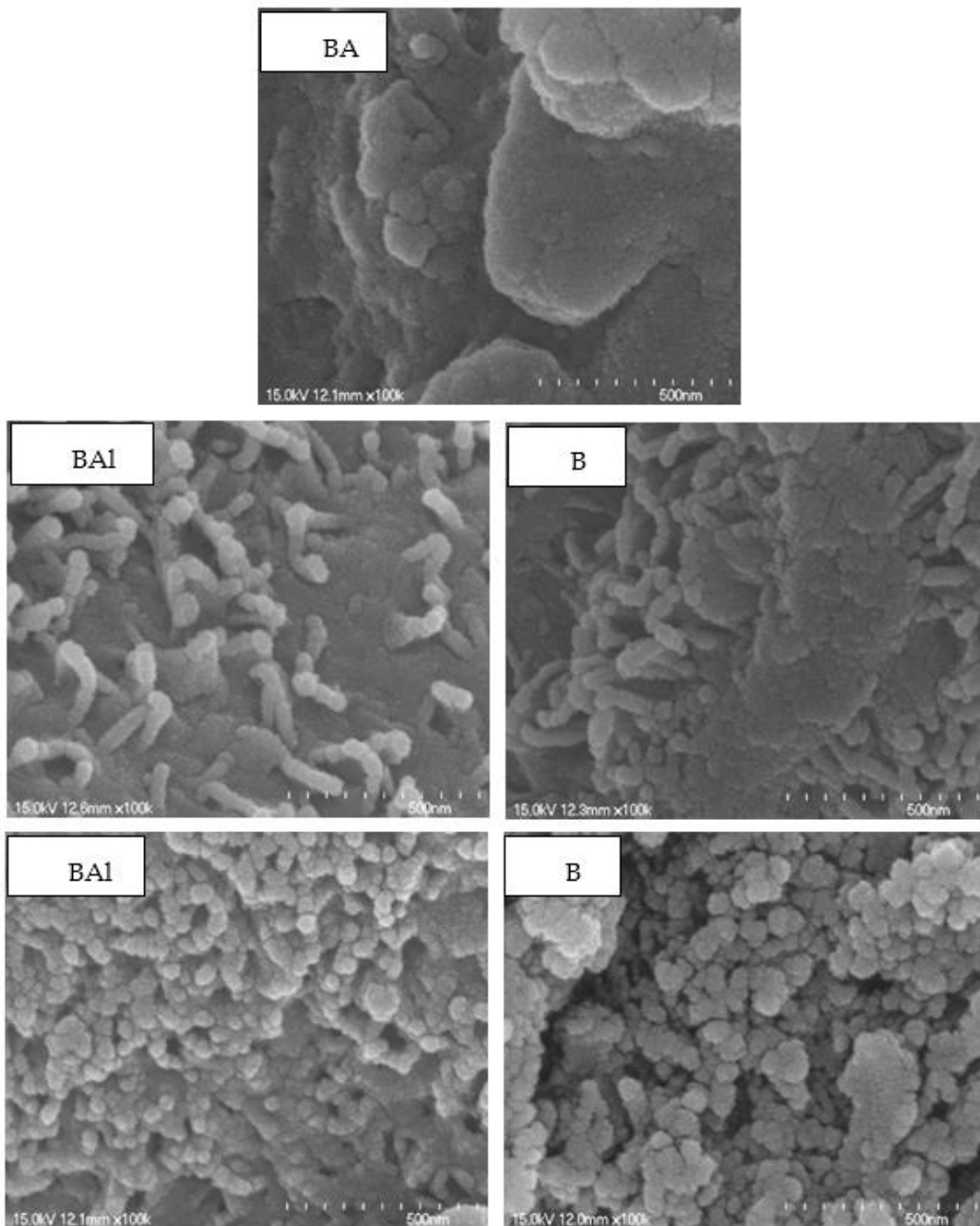


Hình 1. Phổ FTIR của các mẫu than sinh học

Hình thái các mẫu than sinh học được thể hiện ở hình 2. Bề mặt của BA10 nhẵn, mịn, khá đồng đều, có nhiều lỗ xốp nhỏ do quá trình đốt nguyên liệu tạo than sinh học là quá trình đốt cháy cháy xenlulozo, hemi-xenlulozo và linin có trong nguyên liệu. Đối với than sinh học biến tính, bề mặt có nhiều lỗ và kích thước lỗ lớn hơn do khi đốt cháy tại các vị trí có ion kim loại trên bề mặt nguyên liệu thì nhiệt độ ở đó tăng nhiều hơn các vị trí khác nên sự đốt cháy ở đó được tăng cường. Bề mặt than biến tính thô do có một lượng lớn các mảnh AlOOH phân tán trên bề mặt [25].

Bảng 1. Thông số đặc trưng cho tính chất xốp của các than sinh học

Mẫu	S_{SBET} (m^2/g)	$S_{\text{vi mao quản}}$ (m^2/g)	$S_{\text{bề mặt ngoài}}$ (m^2/g)	$V_{\text{mao quản}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{vi mao quản}}$ (cm^3/g)	$D_{\text{mao quản}}$ (nm)	$S_{\text{vi mao quản}}/S_{\text{SBET}}$ (%)
BA10	285,53	221,13	64,40	0,15	0,10	2,14	77,45
BA10.5	119,02	53,23	65,80	0,12	0,02	4,11	44,72
BA11	130,48	70,67	59,81	0,12	0,03	3,62	54,16
BA12	255,85	82,40	173,44	0,28	0,04	4,35	32,21
BA13	380,29	202,76	177,53	0,43	0,09	4,55	53,32

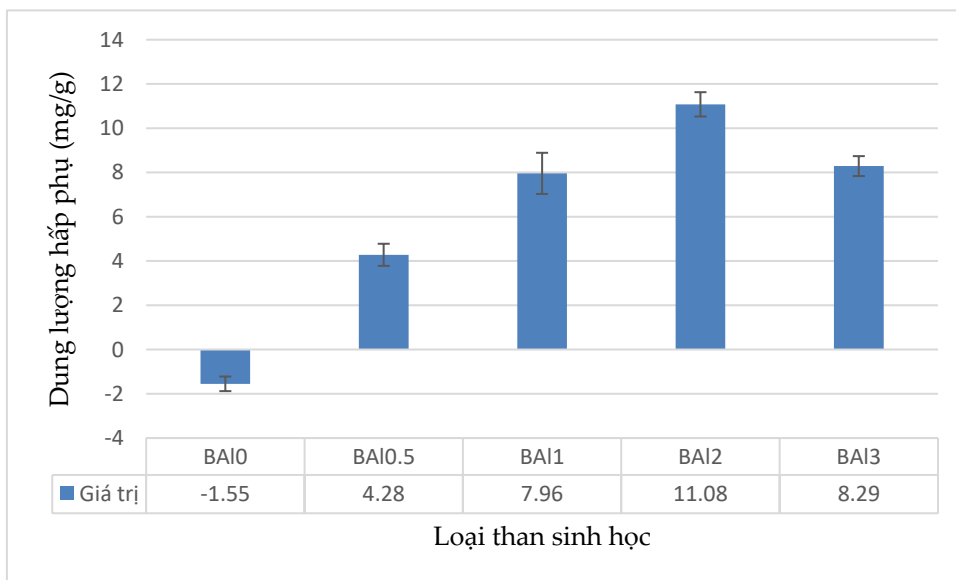


Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu than sinh học

3.2 Sự hấp phụ NO_3^- của than sinh học

Than sinh học không biến tính BA10 không những không hấp phụ NO_3^- , mà nó còn giải phóng NO_3^- ra dung dịch (-1,55 mg/g), do mai dương là cây họ đậu [26] nên hàm lượng protein trong thân cây khá cao, có thể trong quá trình nhiệt phân một phần nitơ bị phân hủy và giải

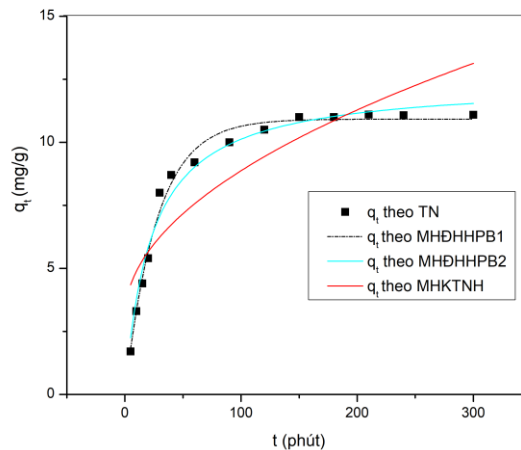
phóng ở thể khí, phần còn lại tồn tại trong than và trong thí nghiệm nó chuyển hóa thành NO_3^- , giải phóng ra môi trường nước. Hiện tượng giải phóng NO_3^- trong quá trình hấp phụ này cũng đã được ghi nhận trong nghiên cứu sự hấp phụ của than sinh học chế tạo từ rom, nấm rom, mùn cưa và vỏ trứng [27]. Bề mặt của than sinh học không biến tính thường tích điện âm [28] bởi vì chúng thường chứa các loại nhóm chức carboxylic, phenolic, axit humic và fulvic, các nhóm chức này được xem như là anion [29]. Do đó trong dung dịch KNO_3 50 mg/L có giá trị pH bằng 5,93 khác nhau không nhiều so với pH_{pzc} của than sinh học không biến tính BAI0 là 6,00, bề mặt BAI0 dễ dàng mang điện tích âm. BAI0 có điện tích cùng dấu với ion NO_3^- , gây ra cản trở sự hấp phụ [28], do đó BAI0 không những không hấp phụ mà còn giải phóng NO_3^- ra dung dịch. Các than sinh học biến tính BAI0,5, BAI1, BAI2, BAI3 có dung lượng hấp phụ lần lượt là 4,28 mg/g, 7,96 mg/g, 11,08 mg/g, 8,29 mg/g. pH của dung dịch KNO_3 50 mg/L nhỏ hơn giá trị pH_{pzc} của các mẫu than sinh học biến tính (từ 6,78 đến 7,80) nên trong dung dịch các mẫu than này tích điện dương. BAI2 có giá trị pH_{pzc} cao hơn BAI0,5, BAI1 và BAI3, vì vậy BAI2 có mật độ điện tích dương hơn so với các mẫu than sinh học khác. Sự hấp phụ của các anion được tăng cường ở pH nhỏ hơn pH_{pzc} [30]. Diện tích bề mặt bên ngoài của vật liệu càng cao thì sự hấp phụ càng có lợi [31]. BAI2 và BAI3 có bề mặt bên ngoài lớn (lần lượt là 173,44 và 177,53 m^2/g), cao hơn nhiều so với các BAI0,5 và BAI1 (59,81-65,80 m^2/g) nên sự hấp phụ có lợi thế hơn. Nhìn chung, từ BAI1 đến BAI3, pH_{pzc} tăng dần, do đó khả năng hấp phụ của ion NO_3^- trong dung dịch cũng tăng lên. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt ở BAI2 do mẫu than này có diện tích bề mặt bên ngoài lớn và giá trị pH_{pzc} lớn nhất.



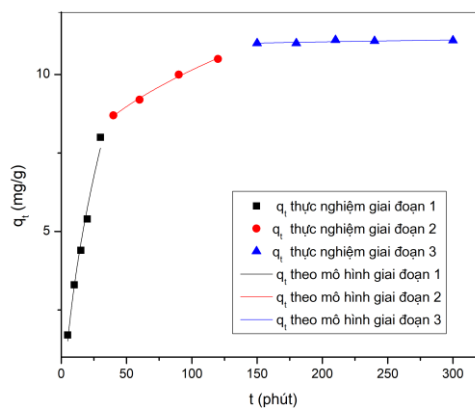
Hình 3. Dung lượng hấp phụ NO_3^- của các loại than sinh học (nồng độ NO_3^- ban đầu: 50 mg/L, thời gian: 24h, lượng than: 2g/L, tốc độ khuấy: 120 vòng/phút)

3.3 Động học và cơ chế hấp phụ của BA12

Dựa vào số liệu thực nghiệm ta thấy lượng NO_3^- bị hấp phụ nhanh ở 40 phút ban đầu khi tiến hành khuấy trộn hỗn hợp, do lúc này trên vật liệu hấp phụ còn nhiều tâm hấp phụ chưa bị chiếm chỗ [32] sau đó tốc độ hấp phụ tăng chậm dần và sau khoảng 180 phút gần như đạt cân bằng. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của thí nghiệm này nhanh hơn của than sinh học chế tạo từ rơm cây đậu nành (khoảng 24 giờ) [17] trong cùng điều kiện hấp phụ với tỉ lệ là 1g than sinh học : 500mL dung dịch, nồng độ NO_3^- ban đầu là 50 mg/L, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút.



Hình 4. Động học hấp phụ NO_3^- lên BA12 (nồng độ NO_3^- ban đầu: 50 mg/L, thời gian: 24h, lượng than: 2g/L, tốc độ khuấy: 120 vòng/ phút).



Hình 5. Đồ thị của mô hình khuếch tán nội hạt của NO_3^- lên BA12

Kết quả thí nghiệm về hấp phụ đã được đánh giá thông qua 3 mô hình: động học hấp phụ biểu kiến bậc 1, bậc 2 và khuếch tán nội hạt cho kết quả ở bảng 2 và hình 4.

Bảng 2. Một số tham số động học biểu kiến của mô hình hấp phụ NO_3^- lên BA12 (nồng độ NO_3^- ban đầu: 50 mg/L, thời gian: 24h, lượng than: 2g/L, tốc độ khuấy: 120 vòng/phút)

Động học bậc 1			Động học bậc 2			Khuếch tán nội hạt		
k_1 (ph^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2	k_3 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ph}^{-0.5}$)	C (mg/g)	R^2
0,03648	10,92	0,99	0,00356	12,41	0,98	0,58	3,05	0,77

Bảng 3. Một số tham số động học biểu kiến của mô hình khuếch tán nội hạt NO_3^- lên BA12 theo 3 giai đoạn

Giai đoạn	k_3 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ph}^{-0.5}$)	C (mg/g)	R^2
1	1,90	-2,73	0,98
2	0,40	6,17	0,99
3	0,02	10,76	0,49

Kết quả phân tích ở bảng 2 cho thấy sự hấp phụ tuân theo mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 với hệ số tương quan R^2 tương ứng đạt 0,99 và 0,98 ($R^2 > 0,95$). Kết quả này tương tự với kết quả được công bố bởi Zhou và cộng sự khi nghiên cứu hấp phụ NO_3^- trên than sinh học chế tạo từ vỏ trấu [27].

Mô hình khuếch tán nội hạt cho cả quá trình hấp phụ có hệ số $R^2 = 0,77$, chỉ ra rằng sự hấp phụ không tuân theo mô hình này. Thực vậy, khi xét quá trình hấp phụ theo ba giai đoạn, bao gồm: giai đoạn 1 diễn ra sự khuếch tán của các phân tử chất bị hấp phụ là NO_3^- lên bề mặt ngoài của chất hấp phụ là BA12, giai đoạn 2 sự hấp phụ nội hạt diễn ra từ từ, giai đoạn 3 sự hấp phụ đạt cân bằng do nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch giảm [33]. Độ dốc của phần tuyến tính trong đồ thị mô hình khuếch tán nội hạt cho biết tốc độ hấp phụ, độ dốc càng lớn đồng nghĩa với quá trình hấp phụ càng nhanh [33, 34]. Sự hấp phụ xảy ra nhanh nhất ở 30 phút đầu tiên đạt 73% dung lượng hấp phụ cực đại của BA12, sau đó sự hấp phụ xảy ra chậm dần trong 150 phút tiếp theo ở giai đoạn 2 và đạt cân bằng hấp phụ ở giai đoạn 3 (hình 5). Hằng số chần C càng lớn, tốc độ hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ càng giảm [35]. Bảng 3 cũng chỉ ra rằng từ giai đoạn 1 đến giai đoạn 3 của quá trình hấp phụ theo mô hình khuếch tán nội hạt, giá trị hằng số tốc độ khuếch tán k_3 giảm, giá trị hằng số chần C tăng có nghĩa là tốc độ hấp phụ giảm dần. Như vậy sự hấp phụ nhanh và chủ yếu do sự hấp phụ khuếch tán tại bề mặt ngoài của BA12, sự hấp phụ do khuếch tán nội hạt diễn ra chậm trong khoảng 120 phút và chỉ đạt được khoảng 25% dung lượng hấp phụ của BA12.

Mô hình động học hấp phụ bậc 1 được sử dụng để mô tả sự hấp phụ theo cơ chế hấp phụ vật lý thuận nghịch, mô hình động học hấp phụ bậc 2 mô tả sự hấp phụ theo cơ chế hấp phụ hóa học giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ [17]. Đối chiếu với hệ số tương quan R^2 của các

mô hình động học bậc 1 và bậc 2 ta nhận thấy rằng sự hấp phụ NO_3^- của than sinh học BA12 nhiều khả năng bị kiểm soát theo cả hai cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học.

Ngoài ra cơ chế hấp phụ còn được xét theo các yếu tố khác như diện tích bề mặt, tương tác tĩnh điện... Diện tích bề mặt là một thông số quan trọng quyết định đến khả năng hấp phụ bởi vì diện tích bề mặt của vật liệu lớn có nghĩa là khả năng số tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu nhiều [36]. Khi bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ tích điện trái dấu sẽ xuất hiện lực hút tĩnh điện giữa chúng, mật độ điện tích âm và dương càng lớn thì lực hút càng mạnh nên sự hấp phụ xảy ra càng thuận lợi [37]. Xét diện tích bề mặt và điện tích (thông qua giá trị pH_{pzc}) của BA12 ta thấy mẫu than này có nhiều yếu tố thuận lợi để giải thích khả năng hấp phụ NO_3^- tốt hơn so với các mẫu than khác.

Dựa vào các mô hình động học hấp phụ cũng như các thông số diện tích bề mặt, điện tích của BA12 ta có thể nhận thấy cơ chế hấp phụ NO_3^- lên than sinh học biến tính BA12 cơ bản tuân theo cơ chế hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

4 Kết luận

Than sinh học biến tính chế tạo từ cây mai dương và muối AlCl_3 có bề mặt xốp, kích thước mao quản trung bình, trên bề mặt than có chứa nhiều nhóm chức. Khi biến tính có sự tăng kích thước mao quản (3,62-4,55nm), diện tích bề mặt bên ngoài (59,81-177,53 m^2/g), pH_{pzc} (6,0-7,8), các yếu tố thuận lợi cho sự hấp phụ NO_3^- tập trung ở mẫu than BA12, vì vậy dung lượng hấp phụ NO_3^- của mẫu than BA12 đạt 11,08 mg/g . Than sinh học không biến tính từ mai dương không những không có khả năng hấp phụ NO_3^- mà còn giải phóng NO_3^- vào dung dịch. Động học hấp phụ của than sinh học biến tính BA12 tuân theo mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2.

Tài liệu tham khảo

1. H. Paerl (2009), Controlling Eutrophication Along the Freshwater-Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions Are Essential, *Estuaries and Coasts*, 32, 593-601.
2. C. C. Hollister, J. J. Bisogni, and J. Lehmann (2013), Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.), *Journal of environmental quality*, 42(1), 137-144.
3. A. El-Shazly, A. Al-Zahrani, and S. s. Al-Shahrani (2011), Improvement of NO_3^- -Removal from Wastewater by Using Batch Electrocoagulation Unit with Vertical Monopolar Aluminum Electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 6.
4. M. Shrimali, and K. P. Singh (2001), New methods of nitrate removal from water, *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359.
5. L. Foglar, F. Briški, L. Sipos, and M. Vuković (2005), High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture, *Bioresource Technology*, 96(8), 879-888.

6. Y. Yao, B. Gao, J. Chen, M. Zhang, M. Inyang, Y. Li, A. Alva, and L. Yang (2013), Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential, *Bioresource technology*, 138, 8-13.
7. Z. Wang, H. Guo, F. Shen, G. Yang, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Wang, H. Xiao, and S. Deng (2015), Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻), *Chemosphere*, 119, 646-653.
8. Y. Deng, T. Zhang, and Q. Wang (2017), Biochar adsorption treatment for typical pollutants removal in livestock wastewater: a review, *Engineering applications of biochar*, 71.
9. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang (2015), Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*, 125, 70-85.
10. Z. Wang, D. Shen, F. Shen, and T. Li (2016), Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar, *Chemosphere*, 150, 1-7.
11. N. Hagemann, K. Spokas, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. Böhrer, and T. Bucheli (2018), Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs, *Water*, 10(2), 182.
12. Y. Yao, B. Gao, M. Zhang, M. Inyang, and A. R. Zimmerman (2012), Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil, *Chemosphere*, 89(11), 1467-1471.
13. R. Azargohar, and A. Dalai (2008), Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2-3), 413-421.
14. V. Chemerys, and E. Baltrėnaitė-Gedienė, *MODIFIED BIOCHAR: A REVIEW ON MODIFICATIONS OF BIOCHAR TOWARDS ITS ENHANCED ADSORPTIVE PROPERTIES*, 2016.
15. L. Min, Z. Zhongsheng, L. Zhe, and W. Haitao (2020), Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃- impregnated biochar, *Ecological Engineering*, 149, 105792.
16. C. J. Okonkwo, O. U. Njoku, T. J. Okonkwo, O. E. Afieroho, and P. Prosch (2016), Two new acylated flavonol glycosides from *Mimosa pigra* L. leaves sub-family Mimosoideae, *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(2), 71-75.
17. Q. Yin, R. Wang, and Z. Zhao (2018), Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water, *Journal of Cleaner Production*, 176, 230-240.
18. H. Sontheimer, J. C. Crittenden, and R. S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, 2nd ed., Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 1988.
19. A. Oancea, O. Grasset, E. Le Menn, O. Bollengier, L. Bezacier, S. Le Mouélic, and G. Tobie (2012), Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications, *Icarus*, 221(2), 900-910.
20. H. Melanie, A. Susilowati, Y. M. Iskandar, P. D. Lotulung, and D. G. S. Andayani (2015), Characterization of Inulin from Local Red Dahlia (*Dahlia* sp. L) Tubers by Infrared Spectroscopy, *Procedia Chemistry*, 16, 78-84.
21. M. E. Fleet (2009), Infrared spectra of carbonate apatites: ν₂-Region bands, *Biomaterials*, 30(8), 1473-1481.
22. E. El-Gamal, M. Saleh, I. Elsokkary, M. Rashad, and M. Abd El-Latif (2017), Comparison between Properties of Biochar Produced by Traditional and Controlled Pyrolysis, *Alexandria Science Exchange Journal*, 38, 412-425.
23. X.-h. Guan, G.-h. Chen, and C. Shang (2007), ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide, *Journal of Environmental Sciences*, 19(4), 438-443.
24. S. Ram (2001), Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous, nanocrystalline and AlO(OH)·αH₂O bulk crystals, *Infrared Physics & Technology*, 42(6), 547-560.
25. Q. Yin, H. Ren, R. Wang, and Z. Zhao (2018), Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content, *Science of The Total Environment*, 631-632, 895-903.

26. F. Reis Junior, M. Simon, E. Gross, R. Boddey, G. Elliott, N. Neto, M. Loureiro, L. Queiroz, M. R. Scotti, W.-M. Chen, A. norén, M. Rubio, S. de Faria, C. Bontemps, S. Goi, J. P. Young, J. Sprent, and E. James (2010), Nodulation and nitrogen fixation by *Mimosa* spp. in the Cerrado and Caatinga biomes of Brazil, *The New phytologist*, 186, 934-46.
27. L. Zhou, D. Xu, Q. Pan, J. Wang, L. Xue, and A. Howard (2019), Phosphorus and Nitrogen Adsorption Capacities of Biochars Derived from Feedstocks at Different Pyrolysis Temperatures, *Water*, 11, 1559.
28. M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, and M. Inyang (2012), Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.
29. S. V. Novais, M. D. O. Zenero, M. S. C. Barreto, C. R. Montes, and C. E. P. Cerri (2018), Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar, *Science of the Total Environment*, 633, 825-835.
30. G. A. Parks, and P. L. d. Bruyn (1962), THE ZERO POINT OF CHARGE OF OXIDES¹, *The Journal of Physical Chemistry*, 66(6), 967-973.
31. C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, and P. Spanoghe (2015), Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents, *Adsorption Science & Technology*, 33.
32. M. Ghaedi, A. Hassanzadeh, and S. N. Kokhdan (2011), Multiwalled Carbon Nanotubes as Adsorbents for the Kinetic and Equilibrium Study of the Removal of Alizarin Red S and Morin, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2511-2520.
33. W. H. Cheung, Y. S. Szeto, and G. McKay (2007), Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*, 98(15), 2897-2904.
34. M. Pan, X. Lin, J. Xie, and X. Huang (2017), Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites, *RSC Adv.*, 7, 4492-4500.
35. A. Pholosi, E. B. Naidoo, and A. E. Ofomaja (2020), Intraparticle diffusion of Cr(VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study, *South African Journal of Chemical Engineering*, 32, 39-55.
36. M. Zhang, G. Song, D. L. Gelardi, L. Huang, E. Khan, O. Mašek, S. J. Parikh, and Y. S. Ok (2020), Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water, *Water Research*, 186, 116303.
37. S. Lim, J. Kim, H. Park, C. Kwak, J. Yang, J. Kim, S. Ryu, and J. Lee (2021), Role of electrostatic interactions in the adsorption of dye molecules by Ti₃C₂-MXenes, *RSC Advances*, 11, 6201-6211.

KINETICS OF NO₃⁻ ADSORPTION ONTO BIOCHAR DERIVED FROM *MIMOSA PIGRA* L.

Abstract. This study fabricated biochar and modified biochar derived from *Mimosa pigra* L., with AlCl₃ salt at different concentrations (0,5M, 1M, 2M, and 3M). The characteristics of the materials were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM) images, Brunauer-Emmett-Teller (BET) gas adsorption technique, the pH at point of zero charge (pH_{pzc}), and NO₃⁻ adsorption capacity in solution. The research results show that BA12 (2M Al-modified biochar) gives the best NO₃⁻ equilibrium adsorption capacity (11,08 mg/g), much better than pristine biochar (-1,55 mg/g). The pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetics models are suitable for NO₃⁻ adsorption onto BA12 biochar, along with the factors of positive charge density and large external area, showing that the basic adsorption follows the main mechanism is physical and chemical adsorption.

Keywords: adsorption, biochar, *Mimosa pigra* L., NO₃⁻