

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

Nguyễn Thanh Bình^{1,5}, Nguyễn Nho Dũng², Hà Công Văn³, Trần Thanh Thảo³, Hà Khánh Linh³, Nguyễn Mậu Thành^{4*}

¹ Viện Nghiên cứu Hạt nhân, 1 Nguyễn Tự Lực, Đà Lạt, Việt Nam

² Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng, 44 Dũng Sĩ Thanh Khê, Đà Nẵng, Việt Nam

³ Trường THPT Ninh Châu, Quảng Ninh, Quảng Bình, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình, Việt Nam

⁵ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Thừa Thiên Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Mậu Thành <thanhhk18@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 27-09-2022; Ngày chấp nhận đăng: 21-11-2022)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã điều chế than hoạt tính (AC) từ vỏ trấu bằng phương pháp hoạt hoá hoá học với NaOH và kết hợp với siêu âm. Sản phẩm được phân tích bằng phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM) và quang phổ phân tán năng lượng tia X (EDX). Quá trình hấp phụ – giải hấp phụ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt (Brunauer – Emmett – Teller, BET). Vật liệu có cấu trúc carbon vô định hình; quá trình nhiệt phân vỏ trấu (than hoá) diễn ra ở khoảng 450 °C; vật liệu có cấu trúc xốp phát triển tốt với kích thước lỗ khác nhau; diện tích bề mặt tối đa khoảng 1673 m²·g⁻¹ thu được từ mẫu kích hoạt bằng siêu âm trong 30 phút (AC³⁰). Mô hình đẳng nhiệt Langmuir đã được áp dụng để mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ của các ion kim loại bằng AC³⁰. Kết quả cho thấy AC³⁰ là một chất hấp phụ tiềm năng để loại bỏ Cr(III) và Pb(II) từ dung dịch nước. Khả năng hấp phụ tối đa là 23,1 mg·g⁻¹ đối với Cr(III) và 41,5 mg·g⁻¹ đối với Pb(II).

Từ khoá: trấu, than hoạt tính, hoạt hoá, siêu âm, hấp phụ, crom, chì

Activated carbon from rice husks: synthesis, characterization, and application to enhanced Cr(III) and Pb(II) adsorption from aqueous solutions

Nguyen Thanh Binh^{1,5}, Nguyen Nho Dung², Ha Cong Van³, Tran Thanh Thao³, Ha Khanh Linh³, Nguyen Mau Thanh^{4*}

¹ Dalat Nuclear Research Institute, 1 Nguyen Tu Luc St., Da Lat, Vietnam

² Da Nang Sport University, 44 Dung Sy Thanh Khe St., Da Nang, Vietnam

¹ Ninh Chau High School, Quang Ninh, Quang Binh, Vietnam

³ Quang Binh University, 312 Ly Thuong Kiet St., Dong Hoi, Quang Binh, Vietnam

⁴ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Mau Thanh <thanhhk18@gmail.com>

(Received: 27 September 2022; Accepted: 21 November 2022)

Abstract. In this work, we prepared activated carbon (AC) from rice husks using chemical activation with NaOH and combined with ultrasound. The resulting product was analyzed with thermogravimetry (TGA), X-Ray Diffractometry (XRD), scanning Electron Microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray (EDX) techniques. The nitrogen adsorption-desorption was used for determining the material's surface area (Brunauer – Emmett – Teller, BET). The material possesses an amorphous carbon structure, and the pyrolysis occurs at around 450 °C. The ACs exhibit a well-developed porous structure with different pore sizes, and the maximum surface area of about 1673 m²·g⁻¹ was obtained from the sample prepared over 30 min with ultrasound (AC³⁰). Langmuir isotherm models were applied to describe the adsorption isotherm of Cr(III) and Pb(II) on AC³⁰. AC³⁰ is a promising adsorbent for removing metal ions with a maximum adsorption capacity of 23.1 mg·g⁻¹ for Cr(III) and 41.5 mg·g⁻¹ for Pb(II).

Keywords: rice husk, activated carbon, chemical activation, ultrasound, adsorption, Cr^{III}, Pb^{II}

1 Mở đầu

Nhu cầu cấp thiết của bất kỳ quốc gia nào trên thế giới là phát triển dân số, kinh tế - xã hội và đô thị hóa. Tuy nhiên, điều này cũng gia tăng áp lực lên môi trường do xuất hiện ngày càng nhiều các loại chất thải như nước thải, khí thải và chất thải rắn, gây lo lắng về ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe và hệ sinh thái. Đặc biệt, ô nhiễm kim loại nặng là một vấn đề đáng quan ngại, với các kim loại như chì, cadimi, crom, thủy ngân,... gây nguy hại trực tiếp đến gen, hoặc có thể gián tiếp gây hại đến tim, xương, ruột, thận, hệ thống sinh sản và thần kinh ngay cả ở nồng độ nhỏ [1], [2]. Vì vậy, loại bỏ các kim loại nặng khỏi nước, thực phẩm, trầm tích,... trở thành một vấn đề quan trọng nhằm bảo vệ chất lượng môi trường.

Than hoạt tính (Activated carbon, viết tắt là AC) được xem là một chất hấp phụ hiệu quả và thân thiện với môi trường nhờ cấu trúc đặc biệt: thể tích lỗ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, độ bền nhiệt tốt và tính ổn định axit và bazơ cao với các nhóm chức bề mặt khác nhau. Vì vậy, nó có nhiều ứng dụng quan trọng như hấp phụ các ion kim loại nặng [3], làm chất xúc tác, chất hỗ trợ chất xúc tác, tích trữ năng lượng điện hóa, lọc dung môi, tách, lưu trữ khí [4, 5], và các ứng dụng khác. Mặc dù than hoạt tính thương mại được sử dụng rộng rãi, nhưng nó có giới hạn do chi phí cao hơn [6]. Điều này xuất phát từ việc tổng hợp than hoạt

tính từ nguồn nguyên liệu đất liền như than bùn, than đá, than non và gỗ [7], tạo ra sự bất tiện trong sử dụng. Vì lý do này, nhiều nhà nghiên cứu đã tìm kiếm các vật liệu khác để chế tạo than hoạt tính từ sinh khối xenlulozo, hemixenlulozo và lignin [8, 9]. Hơn nữa, AC cũng đã được sản xuất từ các chất thải nông nghiệp để tận dụng nguồn nguyên liệu phụ và giảm thiểu sự lãng phí như vỏ quả óc chó [10], vỏ hạt cọ và vỏ dừa [11], vỏ chanh [12], lõi ngô [13], bã mía [14], mùn cưa gỗ [15], và trấu [16], v.v....

Việt Nam là một nước nông nghiệp, đặc biệt là trong sản xuất lúa gạo đã từng giúp Việt Nam đứng thứ hai trên thế giới về xuất khẩu gạo. Tuy nhiên, quá trình sản xuất gạo cũng tạo ra phụ phẩm là vỏ trấu, được tách ra trong quá trình xay xát. Trấu thường được sử dụng làm nhiên liệu phổ biến để nấu ăn tại các vùng nông thôn hoặc đơn giản là đổ trực tiếp vào môi trường, dẫn đến ô nhiễm môi trường. Vì vậy, 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 việc giải quyết vấn đề ô nhiễm, quá trình chuyển đổi này còn có thể đóng góp tích cực cho nền kinh tế. Các nguồn tài nguyên từ trấu có thể được nhanh chóng chuyển đổi thành một số sản phẩm phụ có giá trị gia tăng cao hơn [17], giúp thúc đẩy phát triển kinh tế của đất nước. Việc tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu để sản xuất các vật liệu carbon bền vững có thể đóng vai trò quan

trọng trong việc bảo vệ môi trường và hướng tới một sự phát triển bền vững hơn cho Việt Nam.

Thông thường, quá trình tổng hợp than hoạt tính có thể được thực hiện thông qua hoạt hoá vật lý hoặc hóa học. Quá trình hoạt hoá vật lý thường sử dụng nguyên liệu chứa carbon được hoạt hóa ở nhiệt độ cao, nhằm làm cho carbon trở nên hoạt hóa mạnh mẽ hơn bằng sự có mặt của các loại khí như không khí, carbon dioxide hoặc hơi nước. Trong khi đó, quá trình hoạt hoá hóa học thường sử dụng các hóa chất như natri hydroxit (NaOH) [18], kali hydroxit (KOH) [19], kẽm clorua ($ZnCl_2$) [20] hoặc axit photphoric (H_3PO_4), axit sulfuric (H_2SO_4) [21] sau khi đã nung ở nhiệt độ nhất định, sau đó hỗn hợp này được xử lý nhiệt trong môi trường trơ [22]. Quá trình hoạt hoá hóa học tạo ra than hoạt tính với diện tích bề mặt lớn hơn và độ xốp tốt hơn [23, 24]. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày chi tiết về kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu carbon siêu hấp phụ từ vỏ trấu bằng phương pháp hoá học, trong đó sử dụng dung dịch NaOH làm tác nhân hoạt hóa và kết hợp với siêu âm.

2 Phương pháp nghiên cứu

2.1 Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: HNO_3 , NaOH, Cr^{III} , Pb^{II} , C_2H_5OH (Merck) và $(CH_3)_2NCHO$ (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 100 mL, 200 mL, 500 mL, các loại micropipet, 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.

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu được ghi trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ CuK_{α} có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Hình thái

sản phẩm quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ EDX được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10 kV, phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, các mẫu trước đó đã được khử khí ở 120 °C trong 12 giờ.

2.2 Tổng hợp AC từ vỏ trấu

Vỏ trấu được rửa sạch, sấy khô đem ngâm với dung dịch HNO_3 1 M trong 24 giờ để loại bỏ các kim loại nặng. Vỏ trấu sau ngâm được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 100 °C trong vòng 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm. Cho vỏ trấu đã xử lý vào chén nickel có nắp đậy, nung ở nhiệt độ 700°C trong vòng 2 giờ, thu được than trấu (BIOC). Cân 20 gam BIOC, ngâm trong 150 mL dung dịch NaOH 0,1 M ở nhiệt độ 90 °C trong vòng 24 giờ để loại bỏ 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 (BIOC_{silica}). Tiếp theo, trộn 2 g BIOC_{silica} với 2 g NaOH trong chén nickel có nắp đậy. Nung hỗn hợp ở nhiệt độ 700 °C trong vòng 2 giờ. Rửa hỗn hợp sau khi nung nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ lượng NaOH còn dư, sấy khô ở nhiệt độ 100 °C trong vòng 24 h, thu được carbon hoạt tính (AC^0) [25].

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của quá trình rung siêu âm đến carbon hoạt tính, chúng tôi tiến hành ngâm 0,5 g carbon hoạt tính với 20 mL dung môi dimethylformamide trong các khoảng thời gian 15, 30, và 60 phút. Các sản phẩm sau khi rửa sạch và sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ thu được carbon hoạt tính và được ký hiệu lần lượt là: AC^{15} , AC^{30} , và AC^{60} .

2.3 Thí nghiệm hấp phụ

Để khảo sát khả năng hấp phụ ion Cr^{III} và Pb^{II} của vật liệu AC^{30} , chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 50 mL dung dịch chứa

ion kim loại Cr^{III} và Pb^{II} với nồng độ ban đầu khác nhau từ 5, 10, 20, 40 và 50 mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,25 gam vật liệu AC³⁰. Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện đã được tối ưu trước đó (pH = 5, tốc độ khuấy là 240 rpm, thời gian khuấy 24 giờ) ở nhiệt độ phòng 25 °C. Sau thời gian 24 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch lọc được xác định bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA-.6800, hãng Shimadzu, Nhật Bản). Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng.

Hàm lượng ion kim loại Cr^{III} và Pb^{II} bị hấp phụ được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [26]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (*)$$

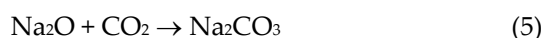


trong đó, q_e là hàm lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C_0 và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ AC³⁰.

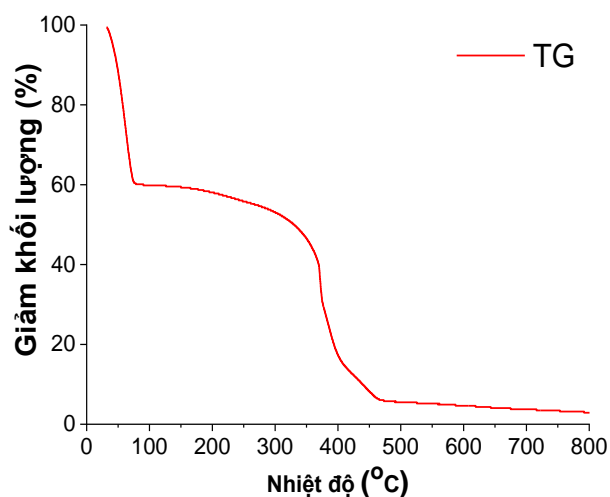
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Cơ chế hoạt hóa và quá trình cacbon hóa

Cơ chế 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 carbon để loại bỏ các nguyên tử khác và silic [27].



Trong các phản ứng trên thì phản ứng số (8) là bước quan trọng trong quá trình hoạt hoá. Carbon và silica vô định hình trong vỏ trấu biến mất thông qua các phản ứng trên và cấu trúc lỗ rỗng được hình thành. Khi tỷ lệ NaOH/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. Bên cạnh đó, Lee S-Y và cộng sự cho rằng sự hoạt hóa của hydroxit kiềm thường xảy ra ở nhiệt độ 600 °C hoặc cao hơn [28]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này chúng tôi nhận thấy rằng, quá trình carbon hóa tro trấu gần như hoàn toàn ở khoảng 450 °C thông qua đường cong TG ở hình 1. Qua đây cho thấy, hiệu quả của việc siêu âm khi sử dụng dung dịch NaOH làm tác nhân hoạt hóa để tổng hợp than hoạt tính có nguồn gốc từ trấu.

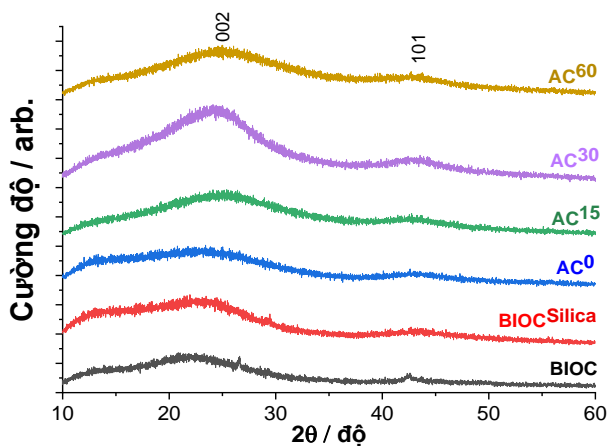


Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của AC³⁰

3.2 Đặc trưng các vật liệu bằng kết quả XRD

Phương pháp nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp thường được sử dụng để nhận dạng cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu. Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến quá trình tổng hợp vật liệu carbon hoạt tính, chúng tôi tiến hành như mục 2.2, kết quả được thể hiện trên hình 2.

Hình 2 cho thấy tất cả các mẫu XRD của BIOC, BIOC_{silica}, và AC ở các thời gian siêu âm khác nhau đều chứa hai dải phản xạ rộng khoảng ($2\theta = 10^\circ - 30^\circ$) và ($2\theta = 41^\circ - 44^\circ$) tương ứng với mặt (002) và (101) được gán cho mặt phẳng mạng của cacbon vô định hình [29]. Đặc biệt là chỉ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của than hoạt tính được nhìn thấy trong mẫu XRD và không quan sát thấy có dấu hiệu của tạp chất. Điều này cho thấy dung dịch NaOH làm tác nhân hoạt hóa để tổng hợp than hoạt tính từ tro trấu là thích hợp. Mặt khác, đỉnh nhiễu xạ C (002) nhỏ ($2\theta = 26,5^\circ$) và C (101) ($2\theta = 42,5^\circ$) trong mẫu BIOC là do sự tồn tại của các tấm cacbon graphite lớn (JCPDS 00-008-0415) [30]. Ở mẫu BIOC_{silica} cho thấy, sau khi xử lý kiềm để loại bỏ silica, thì đỉnh (002) mất đi và cường độ của đỉnh (101) giảm đi. Điều này rõ ràng là do có thay đổi cấu trúc lớp gây ra bởi sự



Hình 2. Giản đồ XRD của BIOC, BIOCSilica, và các AC ở các thời gian siêu âm khác nhau

xen phủ của Na qua các tinh thể graphite và sự bay hơi của C [31-32]. Các mẫu XRD của vật liệu AC thể hiện một đỉnh lớn, rộng và không đối xứng trong khoảng $10 - 30^\circ$, do sự giãn nở khoảng cách giữa các lớp graphite. Bên cạnh đó, ở AC⁶⁰ thì đỉnh lại giảm mạnh đặc biệt ở đỉnh nhiễu xạ (002), chứng tỏ có sự tái hợp hoặc kết tụ các hạt mịn có thể xảy ra. Do đó, chúng tôi chọn thời gian siêu âm là 30 phút làm nghiên cứu tiếp theo.

3.3 Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM

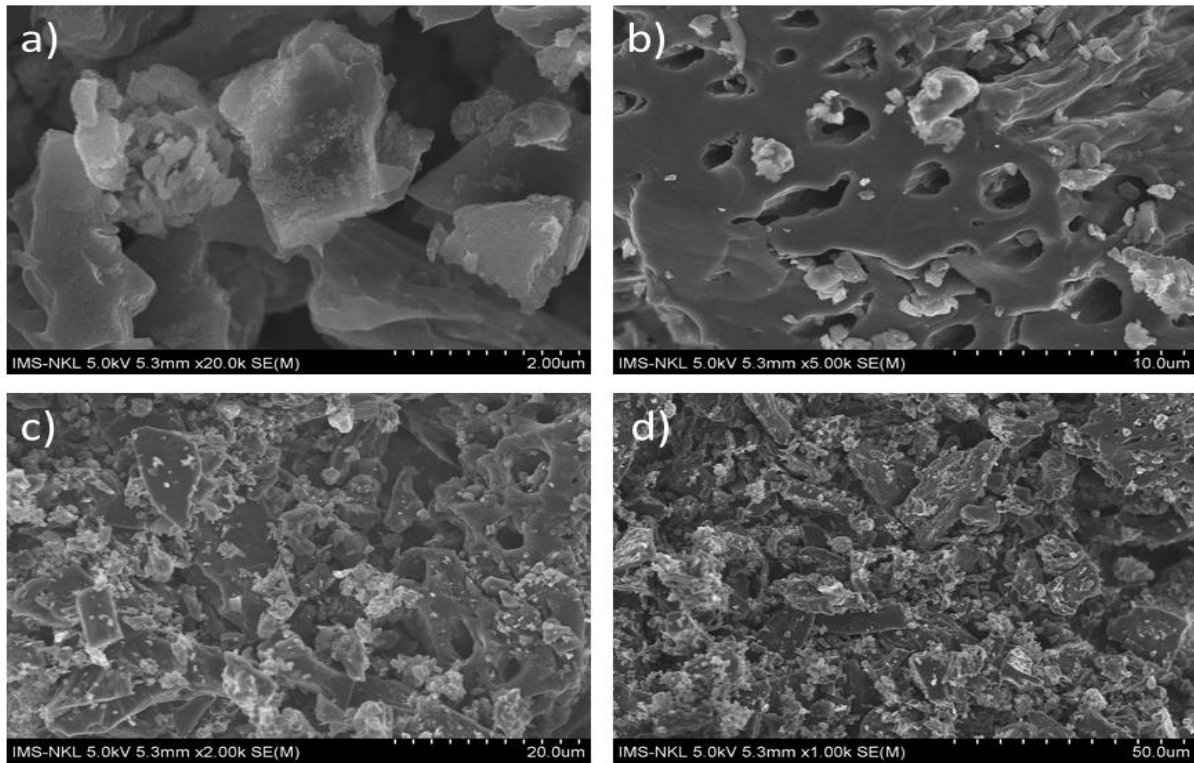
Để quan sát hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu AC³⁰ qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM với các độ phóng đại khác nhau (2; 10, 20 và 50 μm) được thể hiện lần lượt trong hình 3 (a-d). Từ hình 3 cho thấy có sự tập hợp mạnh mẽ của các hạt với kích thước vài chục micromet, với cấu trúc xốp và rỗng. Các lỗ rỗng được tìm thấy rõ trên bề mặt của vật liệu ở hình 3b có thể là do sự hoạt hóa của NaOH. Bởi khi hoạt hóa, các cấu trúc xốp với các rãnh sâu được tạo ra trên bề mặt do sự khuếch tán của NaOH vào các cấu trúc xốp của cacbon tạo ra các lỗ rỗng [33]. 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 [34]. Điều thú vị là ảnh SEM của AC³⁰ cho thấy các lỗ rỗng khi siêu âm. Bởi chúng ta biết rằng, sóng siêu âm lan truyền trong chất lỏng theo những chu kỳ nén xả tạo nên các lỗ trống, vì bọt ở nửa các chu kỳ xả và sụp đổ ở giữa chu kỳ nén phát sinh sự thẳng giáng khổng lồ về năng lượng và áp suất trên bề mặt pha rắn, dẫn tới các hạt rời ra không bị kết tụ, làm tăng diện tích bề mặt trong các mao quản, làm cải thiện khả năng hấp phụ của AC [35].

3.4 Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh EDX

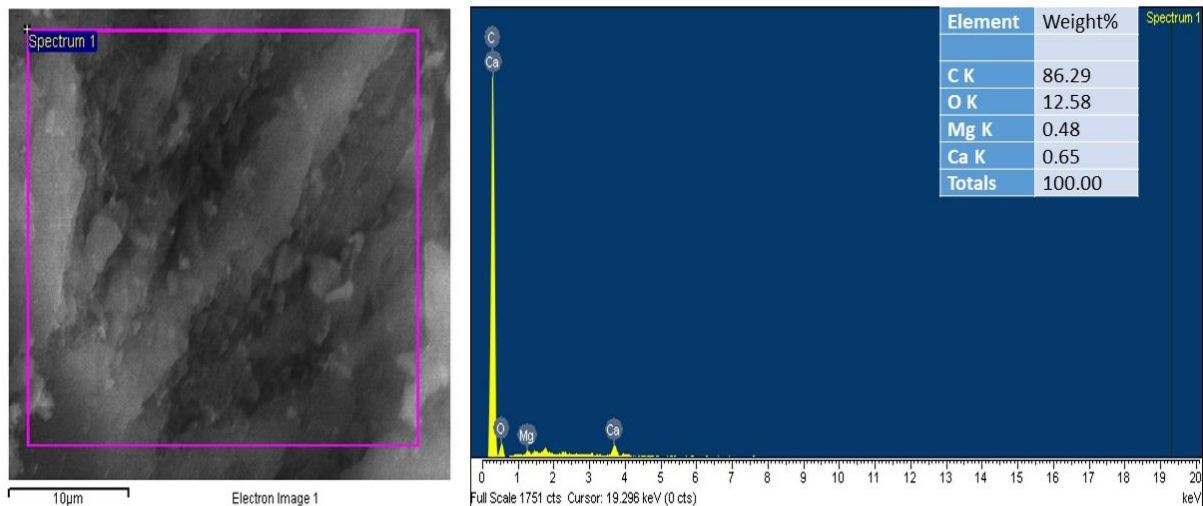
Phân tích nguyên tố và độ tinh khiết của mẫu AC³⁰ đã được đo bằng phương pháp EDX và thể hiện trong hình 4. Từ kết quả phân tích EDX cho thấy, bề mặt của mẫu gồm nguyên tố C (86,29%), và O (12,58%), các nguyên tố còn lại là Mg và

Ca thì có hàm lượng không đáng kể. Điều này giải thích tại sao than hoạt tính có khả năng hấp phụ được các ion kim loại nặng cũng như dung dịch phẩm nhuộm, vì lượng oxy nhiều tồn tại dưới

dạng các nhóm chức sẽ là các trung tâm hấp phụ tốt [7], [31]. Đáng chú ý là AC³⁰ không có hàm lượng silica, điều đó cho thấy rằng quá trình hỗ trợ siêu âm có hiệu quả trong việc loại bỏ silica.



Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu AC³⁰ ở các độ phóng đại khác nhau



Hình 4. Phổ EDX của mẫu AC³⁰

3.5 Đặc trưng các vật liệu bằng kết quả Raman

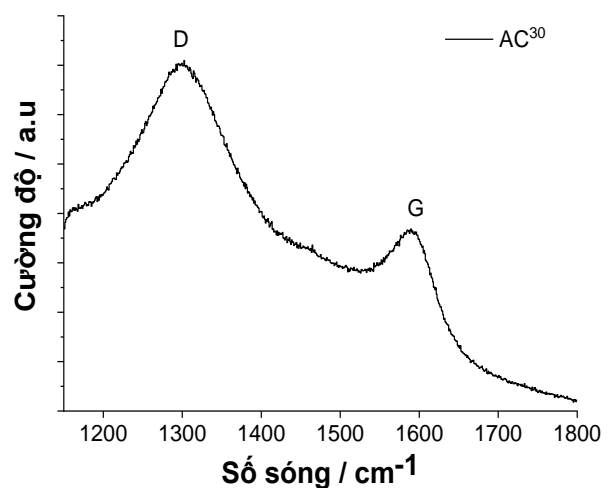
Hình 5 trình bày phổ Raman của vật liệu AC³⁰ đã được tổng hợp ở số sóng 1150 - 1800 cm⁻¹. Cho thấy, có hai chế độ dao động được dự đoán cho Raman rõ ràng nhất là dải D và G, lần lượt được hiển thị ở các số sóng 1308 cm⁻¹ và 1590 cm⁻¹. Các vị trí đỉnh của phổ Raman được liệt kê, phù hợp với các báo cáo trước đó cho vật liệu gốc carbon [36]. Kết quả cho thấy khi kích hoạt bởi NaOH kết hợp với siêu âm, thì tỷ lệ I_D/I_G vật liệu AC³⁰ là 1,51; cao hơn khi không sử dụng siêu âm mà Daouda A và cộng sự đã công bố (0,98) [17]. Từ đây cho thấy rằng các liên kết trong mạng tinh thể graphit đã bị phá vỡ, nên các dao động C=C/sp² đã bị suy thoái và trở thành C-C/sp³, làm tăng mức độ mất trật tự trong vật liệu [37]. Bên cạnh đó, khi được hỗ trợ bằng sóng siêu âm dẫn đến có sự sắp xếp lại của các phân tử carbon làm tăng cường độ của dải D. Kết quả này khẳng định thêm một lần nữa hiệu quả của quá trình siêu âm tách lớp.

3.6 Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET

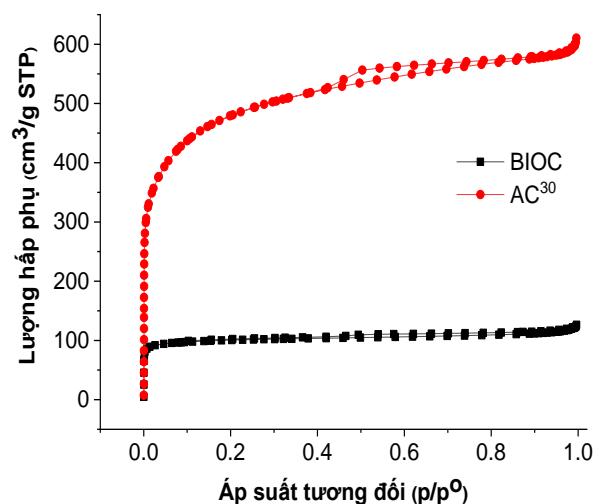
Diện tích bề mặt riêng BET của BIOC và AC³⁰ được xác định bằng hấp phụ/giải hấp phụ N₂ và được thể hiện ở hình 6.

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitơ của BIOC và AC³⁰ ở hình 6, cho thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc loại IV theo phân loại IUPAC. Các đặc trưng về độ xốp tức là tổng thể tích lỗ (V_{total}), kích thước lỗ và diện tích bề mặt (S_{BET}) của BIOC và AC⁰ từ thử nghiệm giải hấp phụ nitơ sử dụng mô hình BET được thể hiện trong Bảng 1. Diện tích bề mặt của AC³⁰ là 1673 m²/g, lớn hơn 4,3 lần so với BIOC, do kết quả của quá trình kích hoạt và kết hợp với siêu âm đã có tác động thuận lợi đến sự phát triển của lỗ mao quản rộng/xốp. Các thành phần dễ bay hơi được giải phóng tại thời điểm hoạt hoá dẫn đến việc cải

thiện diện tích bề mặt riêng BET. Quá trình khử NaOH thành kim loại Na có thể được thực hiện trong quá trình hoạt hóa (phương trình 1, 2 và 3). Nên Na được khuếch tán vào bề mặt của carbon ở nhiệt độ điểm sôi và các lỗ xốp được tạo ra trong cấu trúc của carbon làm tăng diện tích bề mặt [38]. Tổng thể tích lỗ xốp chân lông (V_{total}) của AC³⁰ tăng lên trong quá trình hoạt hóa, trong đó giá trị thay đổi từ 0,192 đến 0,928 cm³/g và phần lớn do diện tích lỗ đóng góp. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt tăng lên dẫn đến kích thước lỗ trung bình (D) tăng lên [39]. Những kết quả này chỉ ra rằng AC³⁰ rất thuận lợi cho việc nâng cao khả năng xúc tác, hấp phụ những phân tử nhỏ cũng như những phân tử cồng kềnh như phẩm nhuộm và ngay cả kim loại nặng [31].



Hình 5. Phổ Raman của mẫu AC³⁰



Hình 6. Đường cong hấp phụ /giải hấp phụ nitơ

Bảng 1. Tính chất xốp của BIOC và AC³⁰

Mẫu	Các thông số đặc trưng		
	SBET (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	D (nm)
BIOC	389	0,192	1,937
AC30	1673	0,928	2,156

3.7 Khả năng loại bỏ crom và chì trong nước của vật liệu AC³⁰

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ cân bằng trên bề mặt đơn lớp của vật liệu AC³⁰, theo phương trình:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}.K_L} + \frac{1}{q_{max}}.C_e (**).$$

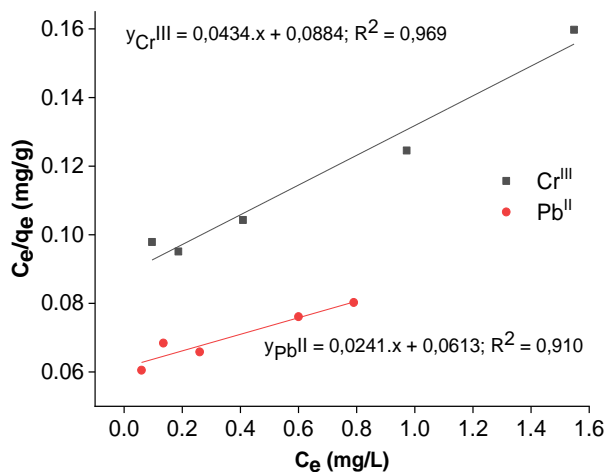
trong đó, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng, q_{max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L). Phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (**) và đồ thị được thể hiện ở hình 7.

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L [26], [40] như phương trình:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0.K_L} (***) .$$

Nếu: R_L > 1 thì mô hình bất thuận lợi; R_L = 1 thì mô hình tuyến tính; (0 < R_L < 1) thì thuận lợi, hoặc không thuận nghịch (R_L = 0). Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa (q_{max}) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu.

Từ hình 7 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ ion kim loại nặng trên vật liệu AC³⁰ thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy R² = 0,969 đối với Cr^{III} và R² = 0,910 đối với Pb^{II}. Từ phân tích hồi quy trên xác định được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của Cr^{III} và Pb^{II}. Sau khi xác định được hằng số hấp phụ K_L, để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên vật liệu AC³⁰ có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không thì tham số R_L được tính dựa trên công thức (***) thu được kết quả thể hiện như trong Bảng 2.



Hình 7. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Bảng 2. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ Cr^{III} và Pb^{II} trên AC³⁰

TT	Mô hình Langmuir				
	Kim loại	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	R _L
1	Cr ^{III}	23,1	0,49	0,969	0,04 < R _{Cr^{III}} < 0,29
2	Pb ^{II}	41,5	0,39	0,910	0,05 < R _{Pb^{II}} < 0,34

Kết quả ở bảng 2, cho thấy dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này cao, giá trị R_L nằm đều nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ cho thấy quá trình hấp phụ là thuận lợi [26]. Kết quả này đã mở ra triển vọng trong vấn đề loại bỏ kim loại nặng từ nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm với chi phí thấp.

4 Kết luận

Than hoạt tính được tổng hợp từ vỏ trấu bằng phương pháp hoạt hóa hóa học, việc thay đổi thời gian siêu âm ảnh hưởng đến các đặc tính của sản phẩm. Kết quả nghiên cứu mẫu than bằng một số phương pháp hóa lý hiện đại cho thấy, vật liệu có cấu trúc xốp phát triển tốt với các kích thước lỗ khác nhau, diện tích bề mặt riêng là 1673 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) và được sử dụng để hấp phụ crom (III) và chì (II) từ môi trường nước. Thực nghiệm, cho thấy quá trình hấp phụ Cr^{III} và Pb^{II} của vật liệu tổng hợp được tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại cao và hằng số Langmuir tương ứng là 0,49 và 0,39.

Tài liệu tham khảo

1. De Jong G, Brinkman UT. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in sea water by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 1978;98(2):243-250.
2. Liu K-s, Hao J-h, Zeng Y, Dai F-c, Gu P-q. Neurotoxicity and biomarkers of lead exposure: a review. *Chinese Medical Sciences Journal*. 2013;28(3):178-188.
3. Astuti W, Sulistyarningsih T, Kusumastuti E, Thomas GYRS, Kusnadi RY. Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal. *Bioresource technology*. 2019;287:1214-1226.
4. Bailón-García E, Maldonado-Hódar FJ, Pérez-Cadenas AF, Carrasco-Marín F. Catalysts supported on carbon materials for the selective hydrogenation of citral. *Catalysts*. 2013;3(4):853-877.
5. Gao Z, Zhang Y, Song N, Li X. Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*. 2017;5(2):69-88.
6. Kaya N, Arslan F, Yıldız Uzun Z, Ceylan S. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of Cu^{2+} ions from aqueous solution by using agricultural waste-derived biochars. *Water Supply*. 2020;20(8):3120-3140.
7. Zhang X, Hao Y, Wang X, Chen Z. Adsorption of iron (III), cobalt (II), and nickel (II) on activated carbon derived from *Xanthoceras Sorbifolia* Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters. *Water Science Technology*. 2017;75(8):1849-1861.
8. Kalagatur NK, Karthick K, Allen JA, Nirmal Ghosh OS, Chandranayaka S, Gupta VK, et al. Application of activated carbon derived from seed shells of *Jatropha curcas* for decontamination of zearalenone mycotoxin. *Frontiers in pharmacology*. 2017;8:760-768.
9. Li Y, Zhang J, Liu H. In-situ modification of activated carbon with ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt during phosphoric acid activation for enhancement of nickel removal. *Powder Technology*. 2018;325:113-120.
10. Wu L, Wan W, Shang Z, Gao X, Kobayashi N, Luo G, et al. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu (II) adsorption from aqueous solutions. *Separation Purification Technology*. 2018;197:156-169.
11. Ipeaiyeda AR, Choudhary MI, Ahmed SJW, Valorization B. Ammonia and ammonium acetate modifications and characterisation of activated carbons from palm kernel shell and coconut shell". *Waste Biomass Valorization*. 2020;11(3):983-993.
12. Meseldžija S, Petrović J, Onjia AE, Volkov-Husović T, Nešić A, Vukelić N. Removal of Fe^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} from the mining wastewater by lemon peel waste. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2020;85(10):1371-1782.
13. Campos NF, Guedes GA, Oliveira LP, Gama BM, Sales DC, Rodriguez-Diaz JM, et al. Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. *Journal*

- of Environmental Chemical Engineering. 2020;8(5):224-232.
14. Mohtashami S-A, KOLUR NA, Kaghazchi T, Asadi-Kesheh R, Soleimani M. Optimization of sugarcane bagasse activation to achieve adsorbent with high affinity towards phenol. *Turkish Journal of Chemistry*. 2018;42(6):1720-1735.
 15. Varma AK, Mondal P. Physicochemical characterization and pyrolysis kinetics of wood sawdust. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, Environmental Effects*. 2016;38(17):2536-2544.
 16. 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*. 2017;105:184-193.
 17. 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 Cu²⁺ and Fe²⁺ in Aqueous Solution. *Research square*. 2022.
 18. Schröder E, Thomauske K, Weber C, Hornung A, Tumiatti V. Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*. 2007;79(1-2):106-111.
 19. Zhang F, Li G-D, Chen J-S. Effects of raw material texture and activation manner on surface area of porous carbons derived from biomass resources. *Journal of colloid interface science*. 2008;327(1):108-114.
 20. Hidayu A, Muda N. Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*. 2016;148:106-113.
 21. Mopoung S, Inkum S, Anuwetch L. Effect of temperature on micropore of activated carbon from sticky rice straw by H₃PO₄ activation. *Carbon-Science Technology*. 2015;7(3):24-39.
 22. Kalderis D, Koutoulakis D, Paraskeva P, Diamadopoulos E, Otal E, del Valle JO, et al.. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical engineering journal*. 2008;144(1):42-50.
 23. Khadiran T, Hussein MZ, Zainal Z, Rusli R. Textural and chemical properties of activated carbon prepared from tropical peat soil by chemical activation method. *BioResources*. 2015;10(1):986-1007.
 24. Nasri NS, Basri H, Garba A, Hamza UD, Mohammed J, Murtala AM, editors. Synthesis and characterization of low-cost porous carbon from palm oil shell via K₂CO₃ chemical activation process. *Applied Mechanics and Materials*; 2015;735:36-40.
 25. Singh P, Bahadur J, Pal KJG. One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications. *Graphene*. 2017;6(3):61-71.
 26. Tsai W-C, Ibarra-Buscano S, Kan C-C, Futralan CM, Dalida MLP, Wan M-W. Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system. *Desalination Water Treatment*. 2016;57(21):9799-9812.
 27. 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*. 2002;74(3):320-332.
 28. Lee S-Y, Park S-J. Synthesis of zeolite-casted microporous carbons and their hydrogen storage capacity. *Journal of Colloid Interface Science*. 2012;384(1):116-120.
 29. Rong C, Chen S, Han J, Zhang K, Wang D, Mi X, et al. Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn₂O₄. *Journal of Renewable Sustainable Energy*. 2015;7(2):1023-1040.
 30. Tang Y-b, Liu Q, Chen F-y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal*. 2012;203:19-24.
 31. Pezoti Jr O, Cazetta AL, Souza IP, Bedin KC, Martins AC, Silva TL, et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *Journal of industrial engineering chemistry*. 2014;20(6):4401-4407.
 32. Kim B-J, Lee Y-S, Park S-J. Novel porous carbons synthesized from polymeric precursors for hydrogen storage. *International journal of hydrogen*. 2008;33(9):2254-2259.
 33. 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*. 2015;3(2):158-164.

34. Oh G-H, Yun C-H, Park C-R. Role of KOH in the one-stage KOH activation of cellulosic biomass. *Carbon Letters*. 2003;4(4):180-184.
35. Suslick KS. Sonochemistry. *Science*. 1990;247(4949):1439-1445.
36. Das S, Mishra S. Insight into the isotherm modelling, kinetic and thermodynamic exploration of iron adsorption from aqueous media by activated carbon developed from *Limonia acidissima* shell. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;245:122751.
37. Tuinstra F, Koenig JLTJocp. Raman Spectrum of Graphite. 1970; 53(3):1126-1130.
38. Rostamian R, Heidarpour M, Mousavi S, Afyuni M. Characterization and Sodium Sorption Capacity of Biochar and Activated Carbon Prepared from Rice Hus. *J Agr Sci Tech*. 2015;17:1057-1069.
39. Sricharoenchaikul V, Pechyen C, Aht-ong D, Atong D. Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas* L.) waste. *Energy Fuels*. 2008;22(1):31-37.
40. Bayramoglu G, Altintas B, Arica MY. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(2):339-46.