

TỔNG HỢP THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ CÂY KEO LAI (*Acacia hybrids*) VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ Cd (II) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON DERIVED FROM TREE BARK (*Acacia hybrids*) AND ITS APPLICATION FOR THE ADSORPTION OF Cd (II) FROM AQUEOUS SOLUTION

Nguyễn Nho Dũng¹, Nguyễn Thanh Bình²,
Lê Thị Phương^{3,4}, Nguyễn Mậu Thành^{5,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/hu1h5804.2024.099>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) được sử dụng làm tiền chất để điều chế than hoạt tính. Quá trình chuẩn bị bao gồm việc ngâm tẩm với dung dịch HNO₃ 1M trong 24 giờ, sau đó cacbon hóa ở 500°C trong 3 giờ, rồi hoạt hoá với KOH ở 700°C trong 2 giờ. Hình thái và cấu trúc pha của vật liệu ACK được phân tích dựa trên nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Quá trình hấp phụ - giải hấp nitrogen được sử dụng để xác định diện tích bề mặt (Brunauer - Emmett - Teller (BET)), thể tích mesopore và đường kính lỗ rỗng trung bình tương ứng là 683m²/g; 0,29cm³/g và 43nm. Đặc tính hấp phụ và hiệu quả loại bỏ Cd (II) của chất hấp phụ đã được xác định bằng cách nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng ACK. Dung lượng hấp thụ Cd (II) tối đa được xác định là 29,4mg/g khi sử dụng 0,20g/50mL ACK ở pH = 5, nhiệt độ 28°C và thời gian tiếp xúc là 24 giờ. Mô hình Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để nghiên cứu các dữ liệu, những mô hình này cho thấy có mối tương quan tốt.

Từ khóa: Than hoạt tính, vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*), hấp phụ, Cd (II).

ABSTRACT

In this study, acacia hybrids bark was used as a precursor to prepare the activated carbon. The preparation process includes impregnation with HNO₃ 1M solution for 24 hours, then carbonization at 500°C for 3 hours, then activation with KOH at 700°C for 2 hours. The morphology and phase structure of ACK materials were analyzed based on X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The nitrogen adsorption-desorption process was used to determine the surface area (Brunauer - Emmett - Teller (BET)), mesopore volume and average pore diameter respectively as 683m²/g; 0.29cm³/g and 43nm. The adsorption characteristic and Cd (II) removal efficiency of the adsorbent have been determined by investigating the influence of operating variables such as dosage of ACK. The maximum Cd (II) sorption capacity was found to be 29.4mg/g and obtained using 0.20g/50mL ACK when pH = 5, temperature of 28°C, and contact time as 24 hours. The Langmuir and Freundlich models were used to fit the experimental data, and these showed good correlations.

Keywords: Activated carbon, tree bark (*acacia hybrids*), adsorption, Cd (II).

¹Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

²Viện Nghiên cứu Hạt nhân

³Trường THCS Sen Thủy, Quảng Bình

⁴Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

⁵Trường Đại học Quảng Bình

*Email: thanhnm@quangbinhuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 15/01/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/3/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

1. MỞ ĐẦU

Kim loại nặng được coi là chất gây ô nhiễm chính do độc tính và khả năng di chuyển của nó trong hệ thống nước tự nhiên. Trong số các kim loại nặng thì cadmium được coi là cực kỳ độc hại và gây ung thư cho con người [1]. Cadmium (Cd (II)) là kim loại không phân hủy sinh học, tồn tại lâu trong môi trường nước và gây ảnh hưởng nặng nề đến hệ sinh thái thủy sinh [2]. Trong các vùng nước tự nhiên, nguồn ô nhiễm cadmium chính do là con người gây ra bao gồm xả chất thải và nước thải từ các ngành công nghiệp như quy trình luyện kim, mạ điện, sản xuất nhựa, sản xuất pin cadmium, bột màu, thuốc trừ sâu, phân bón, hầm mỏ và bùn thải [3]. Ở người, Cd (II) tích tụ trong thận, chất này sẽ bắt đầu hoạt động sai chức năng làm rối loạn quá trình chuyển hóa protein [4]. Nên cadmium cũng gây ra những ảnh hưởng đến sức khỏe như tổn thương thận, huyết áp cao, loãng xương, phá hủy hồng cầu, độc tính sinh sản, ảnh hưởng đến gan, dị tật xương ở thai nhi và ảnh hưởng miễn dịch [5]. Do đó, việc nghiên cứu, tập trung phát triển các vật liệu mới để loại bỏ Cd (II) ra khỏi dung dịch nước một cách thích hợp rất có ý nghĩa đối với sức khỏe con người và môi trường. Một số công nghệ xử lý hiện có để loại bỏ Cd (II) ra khỏi nước như kết tủa hóa học, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, lọc màng, điện phân,...[6] nhưng những công nghệ xử lý này được cho là đắt tiền, đòi hỏi nhiều hóa chất và kém hiệu quả nhất để loại bỏ cadmium ở mức nồng độ ban đầu thấp. Trong những năm gần đây, hấp thụ đang được coi là một phương pháp đầy hứa hẹn so với các phương pháp khác vì đây là phương pháp ít

tốn kém, đơn giản, dễ vận hành, nhanh chóng, có thể tái tạo và thân thiện với môi trường [7]. Đồng thời đây cũng là phương pháp có thể được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm kim loại nặng ở mức dưới 100mg/L, trong khi các phương pháp khác không thể hoạt động hiệu quả [8]. Than hoạt tính là chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay, nhưng giá than hoạt tính thương mại được sản xuất từ nguyên liệu than và gỗ rất cao nên hạn chế ứng dụng, đặc biệt ở những nước thiếu nguồn tài nguyên này. Do đó, hiện nay than hoạt tính được điều chế từ phế phẩm nông nghiệp hay lâm nghiệp ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm [9, 10]. Việt Nam là một nước nông nghiệp, trong những năm gần đây Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn đã công nhận được nhiều giống keo mới có năng suất cao, góp phần rất lớn trong việc nâng cao năng suất rừng trồng sản xuất ở nước ta. Đặc biệt, cây keo lai (*acacia hybrids*) được xác định là một trong những loài cây trồng chủ lực mang lại giá trị kinh tế lớn đối với ngành Lâm nghiệp ở Việt Nam. Keo lai được trồng tập trung ở nhiều địa phương có điều kiện khí hậu, địa hình và đất khác nhau [11], trong đó có Quảng Bình. Song song với đó thì lớp vỏ ngoài của cây keo lai (*acacia hybrids*) được tách ra trong quá trình thu hoạch, các phụ phẩm phế thải này được sử dụng làm nhiên liệu phổ biến để nấu ăn tại các vùng nông thôn hoặc vứt bỏ trực tiếp vào môi trường, nên gây ra ô nhiễm môi trường. Cho nên, việc chuyển đổi các phế thải lâm nghiệp như vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) 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 các nguồn phế thải này thành một số sản phẩm phụ có giá trị cao hơn [12]. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu tổng hợp than hoạt tính từ vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) và khả năng hấp phụ cadmium (Cd (II)) của nó trong dung dịch nước.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: HNO₃, KOH, Cd (II) (Merck) và HCl, C₂H₅OH, (CH₃)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 100mL, 200mL, 250mL, 500mL, 1000mL, các loại micropipet, cối chày mã não, cốc niken có nắp, cân phân tích của hãng Ohaus AX224, máy khuấy từ gia nhiệt Velp Scientifica, máy lắc tròn Wise Shake Witeg, máy siêu âm Cole, Parmer 8890, lò nung SX- 5-12, Kenton và tủ sấy 101-2AB của hãng SHKT.

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như: Cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu nhận dạng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ CuK_α có bước sóng λ = 1,5406Å, công suất 40kV, góc quét 10° đến 80° thuộc Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Cấu trúc của vật liệu nhận dạng bởi phổ hồng ngoại được ghi trên máy IR-Prestige-21 (Shimadzu) trong khoảng 400 đến 4500cm⁻¹ ở khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học

Huế. Trước khi đo, mẫu được nghiền và ép viên với KBr. Hình thái của sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) trên máy JEOL-JSM 5410 LV (Nhật Bản) ở 10kV thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitrogen sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở 120°C trong 12 giờ, tiến hành gia nhiệt từ 120 đến 180°C với thời gian thay đổi trong khoảng 6 - 12 giờ, ở khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA 7000-Shimadzu) thuộc Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt.

2.2. Tổng hợp than hoạt tính từ vỏ cây keo tràm

Vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) được thu thập từ khu vực ven vùng đồi núi thuộc huyện Quảng Ninh, tỉnh Quảng Bình. Nguyên liệu được rửa kỹ bằng nước cất nhiều lần rồi được cắt thành từng miếng bằng máy băm/cắt. Sau đó đem ngâm trong dung dịch HNO₃ 1M trong 24 giờ để loại bỏ các tạp chất. Tiếp theo là sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 100 ± 5°C trong 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng tiếp. Vỏ keo lai qua xử lý được chuyển sang cốc sứ chịu nhiệt có nắp và nung ở 500°C trong một giờ, mẫu được làm nguội từ từ ở nhiệt độ phòng để thu được than vỏ keo lai (BIOC). Sản phẩm thu được là tiền chất carbonate, sau đó được nghiền mịn và trộn đều với các KOH theo tỉ lệ 1:1 như sau: Cân 5g (BIOC) được trộn đều với 5g KOH trong chén nung bằng cốc sứ chịu nhiệt có nắp và hỗn hợp này được nung ở 700°C trong 2 giờ và để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nhằm cố gắng tối ưu hóa quá trình cacbon hóa để thu được vật liệu ACK xốp. Sau đó, mẫu cacbon hóa thu được, nghiền thành bột mịn và khuấy trong 30 phút với 50mL HCl 1M trên máy khuấy từ trước khi rửa kỹ bằng nước cất để loại bỏ KOH và HCl không phản ứng. Chất rắn thu được sau khi rửa và sấy khô là than hoạt tính từ vỏ keo lai (*acacia hybrids*) và được ký hiệu là ACK.

2.3. Khả năng hấp phụ Cd (II) trên vật liệu ACK

Để khảo sát khả năng hấp phụ Cd (II) trên vật liệu ACK, chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 50mL dung dịch chứa Cd (II) với nồng độ ban đầu khác nhau từ 10, 20, 40 60, 80 và 100mg/L vào cốc bình tam giác đã có chứa 0,20g vật liệu ACK. Quá trình hấp phụ được tiến hành trong điều kiện đã công bố trước đây (pH = 5,0; tốc độ khuấy là 240rpm, thời gian khuấy 24 giờ, ở nhiệt độ phòng khoảng 28°C [13]). Sau khoảng 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 máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA 7000 - Shimadzu). Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng. Hàm lượng Cd (II) bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [14]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1) \text{ và hiệu suất hấp phụ được tính bằng công}$$

$$\text{thức: } H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2). \text{ Trong đó, } q \text{ là hàm lượng ion}$$

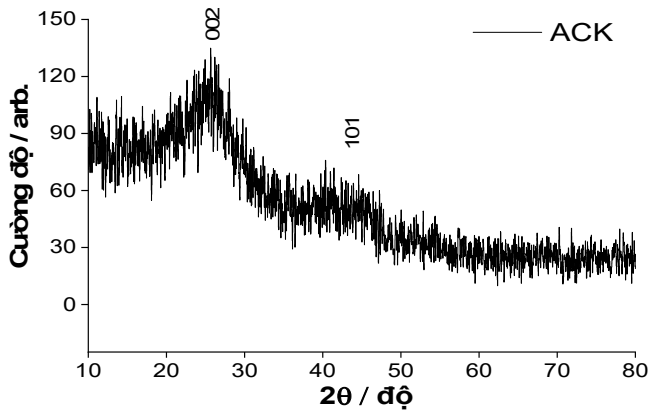
kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C₀ và C_e là

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 được sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu bằng kết quả XRD

Các thông số cấu trúc và tính năng của than hoạt tính thu được từ phân tích XRD. Kết quả XRD của than hoạt tính được tổng hợp bằng cách hoạt hóa ở 700°C trong 2 giờ và trộn đều theo trọng lượng với KOH ở tỷ lệ 1:1, được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Giảm đồ XRD của vật liệu ACK

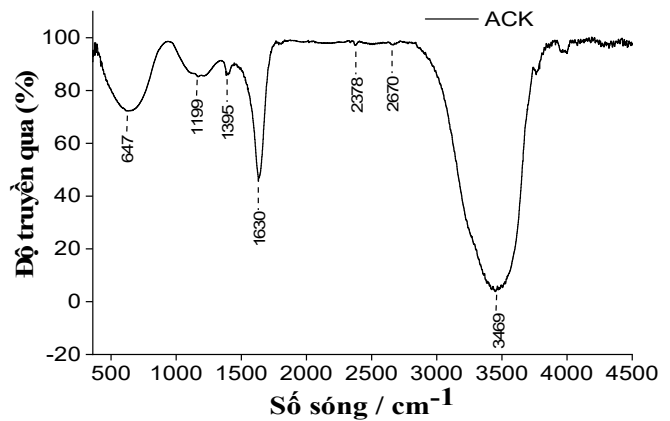
Hình 1 cho thấy mẫu XRD của cacbon đã được hoạt hóa (ACK) từ vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) chứa hai dải phản xạ rộng khoảng ($2\theta = 20^\circ - 30^\circ$) và ($2\theta = 41^\circ - 44^\circ$) điển hình của than hoạt tính, tương ứng với (002) và (101) được gán cho mặt phẳng mạng của carbon vô định hình (JCPDS 12-0212) [15]. Điều thú vị 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. Từ đó cho thấy hiệu quả và ý nghĩa của việc tổng hợp than hoạt tính từ vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) sử dụng dung dịch KOH làm tác nhân hoạt hóa. Mặt khác, Mẫu XRD của vật liệu AC thể hiện một đỉnh lớn, rộng và không đối xứng trong khoảng $2\theta = 20 - 30^\circ$, do sự giãn nở khoảng cách giữa các lớp graphite (JCPDS 00-008-0415) [16]. Một đỉnh yếu khác phản xạ ở khoảng 44° tương ứng với mặt phẳng (101), cho thấy sự hình thành cấu trúc phân lớp của carbon vô định hình [17].

3.2. Đặc trưng vật liệu bằng phương pháp FT-IR

Phương pháp phổ hồng ngoại (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) là một kỹ thuật thường được dùng để phân tích định tính sự có mặt của các liên kết hữu cơ và vô cơ trong mẫu vật liệu. Phân tích phổ hồng ngoại cho ta xác định được vị trí của các vân phổ, cường độ và hình dạng của vân phổ. Kết quả phân tích bằng FT-IR được thể hiện trên hình 2.

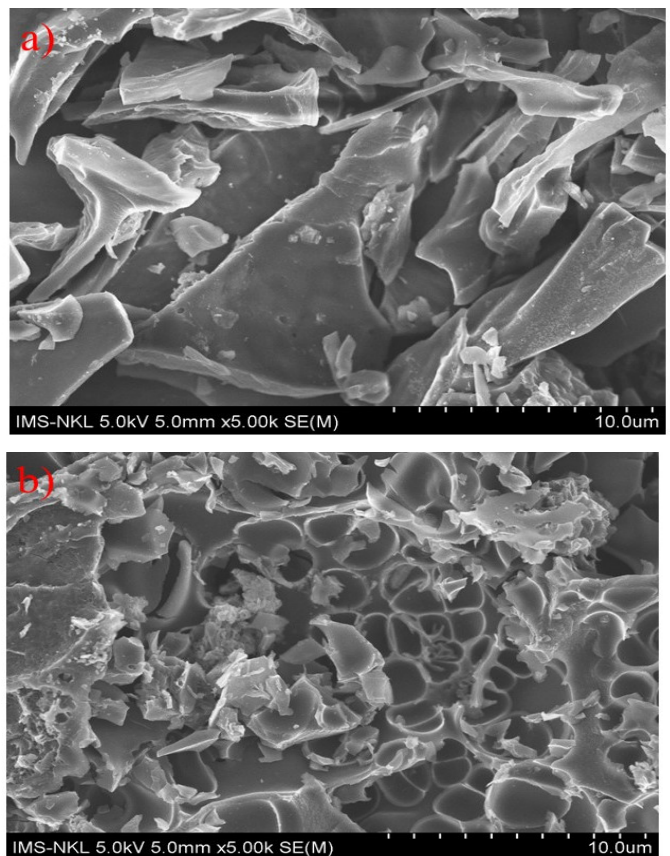
Qua hình 2 cho thấy, đỉnh pic ở 3469cm^{-1} đặc trưng cho sự hấp phụ cực đại, mạnh và rộng của nhóm hydroxide (-OH) qua quá trình oxy hóa graphite [18]. Các đỉnh khác nằm ở khoảng $1743 - 2926\text{cm}^{-1}$ lần lượt được gán cho các dao động kéo dài của C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$ và độ giãn $\text{C}=\text{C}$ trong nhân thơm [19]. Tuy nhiên, sau quá trình nhiệt phân và cacbon hóa, hầu hết

các pic biến mất do sự bay hơi của các thành phần hữu cơ nên trong khoảng này mẫu ACK đã trở nên phẳng ở một mức độ nào đó [20]. Trong khi đó, pic dao động tương đối hẹp ở 1630cm^{-1} được cho là do dao động kéo dài của $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ của các nhóm aldehyde, ketone, lactone hoặc carboxylic [21]. Các đỉnh tại 1395 và 1199cm^{-1} được cho là do các dao động $-\text{CH}_2-$ và $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [21]. Cuối cùng, đỉnh pic quan sát được ở 647cm^{-1} có thể được gán cho các dao động kéo giãn $-\text{C}-\text{C}-$ sau quá trình cacbon hóa [22]. Như vậy, có thể nói rằng việc tổng hợp ACK từ vỏ keo lai (*acacia hybrids*) sử dụng KOH để hoạt hóa có sản phẩm hoàn toàn tương đồng với các nghiên cứu đã được công bố trước đây.



Hình 2. Phổ FT-IR của vật liệu ACK

3.3. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM



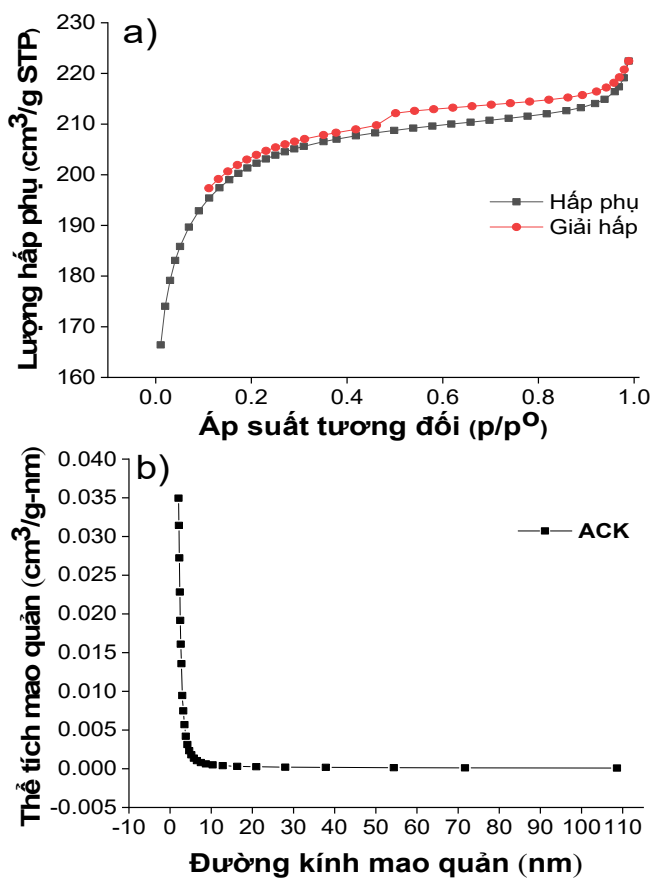
Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu BIOC và ACK

Để quan sát hình thái học bề mặt của vật liệu trước và sau khi hoạt hoá bằng KOH, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu BIOC và ACK qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở cùng độ phóng đại (10µm) được thể hiện lần lượt trong hình 3a và 3b.

Từ hình 3a có thể thấy rõ hình thái của BIOC không giống như chông tinh thể mà giống như dạng tấm, cấu trúc không đều có các vết nứt, kê hở trên bề mặt và định hướng ngẫu nhiên. Các tấm này đan xen vào nhau để tạo ra một chuỗi các sóng lớn nhỏ khác nhau, điều này khẳng định cấu trúc vô định hình và không đồng nhất. Tuy nhiên hình 3b lại cho thấy hình thái giống như tổ ong, có sự tập hợp mạnh mẽ của các hạt, số lượng lỗ chân lông lớn, kích thước vài chục micromet, với cấu trúc xốp và rỗng. Các lỗ rỗng được tìm thấy rõ trên bề mặt của vật liệu ACK là do quá trình cacbon hóa và kích hoạt của KOH. Bởi khi hoạt hóa, các cấu trúc xốp với các rãnh sâu được tạo ra trên bề mặt do sự khuếch tán của KOH vào các cấu trúc xốp của cacbon tạo ra các lỗ rỗng [23]. 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 [24].

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

Khả năng hấp phụ bề mặt của vật liệu ACK được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer - Emmett - Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ/giải hấp N₂ và phân bố mao quản trung bình theo BJH cũng được thể hiện lần lượt trong hình 4a và 4b.

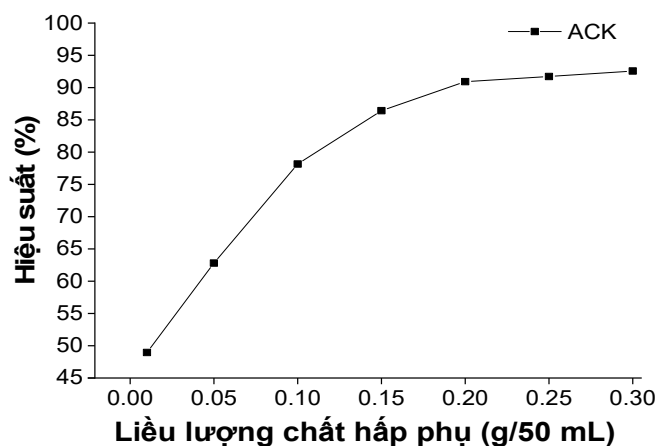


Hình 4. Giản đồ hấp phụ - giải hấp N₂ (a) và phân bố mao quản (b) của ACK

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitrogen của ACK ở hình 4a, có thể thấy đây là đường cong đẳng nhiệt thuộc loại I có độ trễ kiểu H4 theo phân loại IUPAC. Các đường đẳng nhiệt như vậy là điển hình cho các vật liệu có phân bố lỗ rỗng và rộng, bao gồm cả các lỗ trung bình, có mặt trong ACK mà chúng tôi tổng hợp được [25]. Phân tích BET cho thấy diện tích bề mặt của ACK tương đối cao tới 683m²/g, và thể tích mesopore của nó là 0,29cm³/g. Bên cạnh đó, từ hình 4b cho thấy, vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình tập trung trong khoảng 2,1 đến 20,1nm phù hợp với nhận định khi quan sát ảnh SEM và xuất hiện các vùng mao quản lớn có đỉnh pic ở 2,1nm. Mặt khác, kết quả phân tích cho thấy với đường kính lỗ rỗng trung bình khoảng 4,43nm, là tiềm năng ứng dụng của nó như một vật liệu có thể tăng cường các đặc tính của xúc tác, hấp phụ tốt các ion kim loại nặng [26].

3.5. Khả năng loại bỏ Cd (II) trong nước của ACK

3.5.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ



Hình 5. Ảnh hưởng của liều lượng tới hiệu suất hấp phụ

Một trong những thông số quan trọng nhất để loại bỏ kim loại nhanh chóng và hiệu quả là kích thước và lượng chất hấp phụ phải được tối ưu hóa. Liều lượng chất hấp phụ là một thông số quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ vì nó quyết định khả năng của chất hấp phụ đối với một nồng độ ban đầu nhất định của dung dịch cadmium. Do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu ACK đến phần trăm Cd (II) bị hấp phụ từ môi trường nước trong khoảng khối lượng chất hấp phụ là 0,01 - 0,30g/50mL, ở nồng độ Cd (II) là 30mg/L, giá trị pH = 5 [13] và ở nhiệt độ phòng, trong thời gian 24 giờ, kết quả thể hiện ở hình 5.

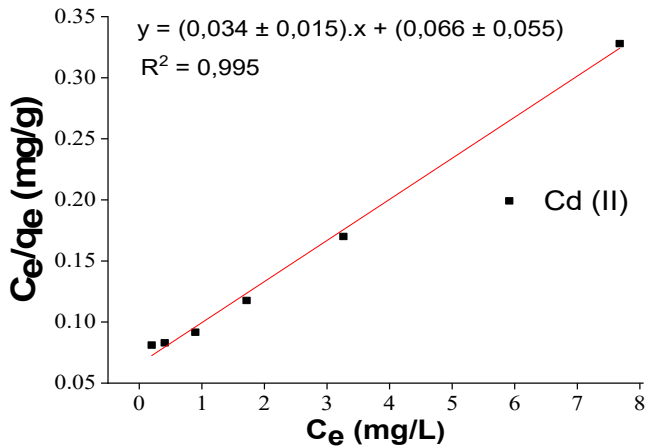
Từ hình 5 cho thấy, trong khoảng 0,01 - 0,15g hiệu suất hấp phụ Cd (II) tăng tương đối nhanh (từ 48,9 - 86,4%) và dần ổn định (90,9 - 92,6%) trong khoảng khối lượng 0,20 - 0,30g. Chúng tôi cho rằng, khả năng hấp phụ giảm là do các vị trí còn lại đã bão hòa trong quá trình hấp phụ. Mặt khác, sự gia tăng tỷ lệ phần trăm hấp phụ của các ion Cd (II) này có thể là do sự gia tăng các vị trí hấp phụ về phía các ion kim loại và diện tích bề mặt của chất hấp phụ [27]. Tuy nhiên, đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng liều lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa, do vậy chúng tôi chọn liều lượng chất hấp phụ là 0,20g để sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

3.5.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu

ACK, theo phương trình: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$ (3). Trong đó,

q_e (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, q_{max} (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm, 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).



Hình 6. Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir

Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L [28] như phương trình: $R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L}$ (4). Nếu: $R_L < 1$ thì mô hình

tương thích; $R_L = 0$ thì mô hình tuyến tính; $R_L > 1$ thì không tương thích. 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. Như vậy, bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt đến điểm bão hòa tại đó mức hấp phụ cực đại đạt được. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (3), thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở hình 6.

Bảng 1. Các thông số mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ Cd (II) trên ACK

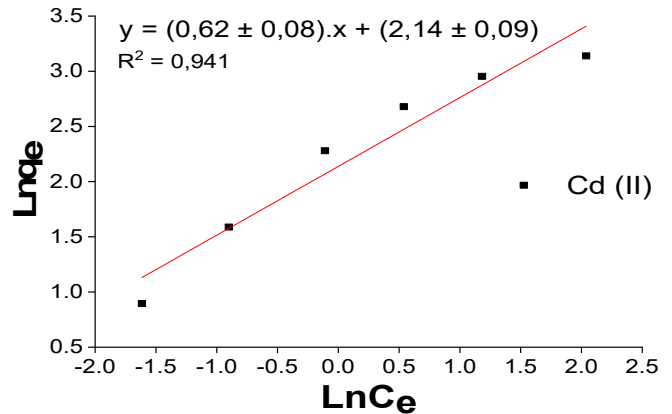
Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Langmuir	q_{max}	mg/g	29,4
	K_L	L/mg	0,523
	R^2	-	0,995
	R_L	-	0,019 ÷ 0,160

Từ hình 6 cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ Cd (II) trên vật liệu ACK thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy là $R^2 = 0,995$. Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của Cd (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 ACK có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir

hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện như trong bảng 1.

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy, dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 29,4mg/g và giá trị R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [14].

3.5.3. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich



Hình 7. Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Đẳng nhiệt Freundlich: mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình (5) [29]:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_f \quad (5)$$

Trong đó, C_e (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng và q_e (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số n là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ. Hệ số $1/n$ là hệ số không đồng nhất và n là số đo độ lệch so với tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của $n = 1$ thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu $n < 1$ thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu $n > 1$ thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi [30]. K_f là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên hình 7 và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2. Các thông số mô hình Freundlich đối với quá trình hấp phụ Cd (II) trên ACK

Mô hình	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Freundlich	n		1,613
	K_f	L/g	5,842
	R^2	-	0,941

Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy, giá trị thu được với $n > 1$ (tức $1/n < 1$) cho ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của Cd (II) trên vật liệu ACK và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất. Bên cạnh đó, hệ số tương quan đạt được từ mô hình

Freundlich là $R^2 = 0,941$ nhỏ hơn hệ số tương quan từ mô hình Langmuir ($R^2 = 0,995$). Điều này cho thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu hấp phụ Cd (II) trên vật liệu than hoạt tính được tổng hợp từ vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*).

Qua kết quả dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) ở trên (mục 3.5.2), chúng tôi đem so sánh với một số công trình đã được công bố trước đây khi sử dụng các chất khác nhau để hấp phụ ion Cd (II), kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ Cd (II) với một số nghiên cứu trước đây

TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	pH	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Tài liệu tham khảo
1	Chestnut shell	5,5	5,5	15	24	[31]
2	Banana Peels	5,9	8,0	25	2	[32]
3	Castor hull	7,0	5,8	23	4	[33]
4	Chitosan	10,0	6,0	28	2	[34]
5	Oxidized Carbon nanotubes	11,0	5,5	25	4	[35]
6	Chicken manure	12,5	7,0	-	24	[36]
7	Coffee grounds	15,5	7,0	30	2	[37]
8	Raphanus sativus peels	19,8	7,0	60	2	[38]
9	Modified activated carbon	21,2	5,0	20	4	[39]
10	Peanut Husks	26,9	5,0	28	24	[13]
11	Moringa olifera bark	39,4	6,0	50	2	[40]
12	Than hoạt tính từ vỏ cây keo lai (<i>acacia hybrids</i>)	29,4	5,0	28	24	Nghiên cứu này

Từ bảng 3 cho thấy, khả năng hấp phụ Cd (II) trong dung dịch nước của vật liệu than hoạt tính (ACK) mà chúng tôi tổng hợp được từ vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) là khá tốt so với các vật liệu khác đã được công bố trước đây. Do đó, ACK có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn được sử dụng trong hấp phụ.

4. KẾT LUẬN

Than hoạt tính (ACK) đã được điều chế thành công từ phế thải lâm nghiệp là vỏ cây keo lai (*acacia hybrids*) bằng phương pháp hoạt hóa với KOH có chi phí thấp. Cấu trúc hóa học và hình thái của vật liệu đã được xác nhận thông qua phân tán năng lượng bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và đặc tính nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả BET cho thấy vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình, phân bố rộng, diện tích bề mặt và thể tích mesopore tương ứng là $S_{BET} = 683m^2/g$ và $0,29cm^3/g$. Vật liệu ACK sau khi tổng hợp đã được nghiên cứu để hấp phụ Cd (II) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của ion Cd (II) trên vật liệu ACK tổng hợp được tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là

Langmuir và Freundlich. Trong đó, phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là phù hợp hơn với hệ số tương quan $R^2 = 0,995$. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán được từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir đối với ion Cd (II) là 29,4mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Sở Khoa học và Công Nghệ tỉnh Quảng Bình, theo hợp đồng Thực hiện Nhiệm vụ Khoa học và Công nghệ số 22 /HĐ-KHCN ngày 18 tháng 9 năm 2023.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. R Bargagli, L Nelli, S Ancora, S Focardi, "Elevated cadmium accumulation in marine organisms from Terra Nova Bay (Antarctica)," *Polar Biology*, 16, 513-520, 1996.

[2]. John M Frazier, "Bioaccumulation of cadmium in marine organisms," *Environmental health perspectives*, 28, 75-79, 1979.

[3]. Marilyn J Buchauer, "Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by zinc, cadmium, copper, and lead," *Environmental Science Technology*, 7(2), 131-135, 1973.

[4]. James W Patterson, *Metals speciation separation and recovery*. CRC Press, (1987)

[5]. Michael P Waalkes, "Cadmium carcinogenesis in review," *Journal of inorganic biochemistry*, 79(1-4), 241-244, 2000.

[6]. Jose T Matheickal, Qiming Yu, Gavin M Woodburn, "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*," *Water Research*, 33(2), 335-342, 1999.

[7]. Jamil Anwar, Umer Shafique, Muhammad Salman, Amara Dar, Shafique Anwar, "Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana," *Bioresource technology*, 101(6), 1752-1755, 2010.

[8]. Maria Alice Prado Cechinel, Antônio Augusto Ulson de Souza, "Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone," *Journal of Cleaner Production*, 65, 342-349, 2014.

[9]. Elena Diaz, Francisco Javier Manzano, John Villamil, Juan Jose Rodriguez, Angel F. Mohedano, "Low-cost activated grape seed-derived hydrochar through hydrothermal carbonization and chemical activation for sulfamethoxazole adsorption," *Applied Sciences*, 9(23), 5127, 2019.

[10]. Milan Momčilović, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić, Aleksandra Zarubica, Marjan Ranđelović, "Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon," *Desalination*, 276(1-3), 53-59, 2011.

[11]. Dinh Kha Le, Huy Thinh Ha, "Research and development of acacia hybrids for commercial planting in Vietnam," *Vietnam Journal of Science, Technology Engineering*, 59(1), 36-42, 2017.

[12]. Abia Daouda, Tinda Domga, Domga Richard, Jacob Koyang, Noumi Guy Bertrand, Harouna Massai, "Facile Synthesis of Activated Carbon Derived from Rice Husk and Jatropha Shell, Characterization and its Application in the Enhanced Adsorption of Cu^{2+} and Fe^{2+} in Aqueous Solution," *Research square*, 1-17, 2022.

[13]. Qiming Cheng, Qing Huang, Sardar Khan, Yingjie Liu, Zhenni Liao, Gang Li, Yong Sik, "Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions," *Ecological Engineering*, 87, 240-245, 2016.

[14]. Wan-Chi Tsai, Sonia Ibarra-Buscana, Chi-Chuan Kan, Cybelle Morales Futralan, Maria Lourdes P Dalida, Meng-Wei Wan, "Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system," *Desalination Water Treatment*, 57(21), 9799-9812, 2016.

- [15]. Changru Rong, Shuli Chen, Jinlei Han, Kejin Zhang, Dan Wang, Xinyan Mi, Xiaochuan Wei, "Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn_2O_4 ," *Journal of Renewable Sustainable Energy*, 7(2), 023104, 2015.
- [16]. Yu-bin Tang, Qiang Liu, Fang-yan Chen, "Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori," *Chemical Engineering Journal*, 203, 19-24, 2012.
- [17]. Yafei Shen, Ming Ding, Xinlei Ge, Mindong Industrial Chen, "Catalytic CO_2 gasification of rice husk char for syngas and silica-based nickel nanoparticles production," *Engineering Chemistry Research*, 54(36), 8919-8928, 2015.
- [18]. Tzong-Hong Liou, Shao-Jung Wu, "Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base-and acid-treated conditions," *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 693-703, 2009.
- [19]. Yue Chen, Yanchao Zhu, Zichen Wang, Ying Li, Lili Wang, Lili Ding, Xiaoyan Gao, Yuejia Ma, Yupeng Guo, "Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review," *Advances in colloid interface science*, 163(1), 39-52, 2011.
- [20]. Zan Gao, Yunya Zhang, Ningning Song, Xiaodong Li, "Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage," *Materials Research Letters*, 5(2), 69-88, 2017.
- [21]. M Olivares-Marín, C Fernández-González, A Macías-García, V Gómez-Serrano, "Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H_2SO_4 ," *Journal of analytical applied pyrolysis*, 94, 131-137, 2012.
- [22]. Abdulhakeem Bello, Ncholu Manyala, Farshad Barzegar, Abubakar A Khaleed, Damilola Y Momodu, Julien K, "Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application," *Rsc Advances Dangbegnon*, 6(3), 1800-1809, 2016.
- [23]. Binod Kumar Pandey, Saima Habib Khan, Amit Chattree, "Preparation and characterization of activated carbon derived from rice husk by NaOH activation," *International Journal of Mathematics Physical Sciences Research*, 3(2), 158-164, 2015.
- [24]. Gyu-Hwan Oh, Chang-Hun Yun, Chong-Rae Park, "Role of KOH in the one-stage KOH activation of cellulosic biomass," *Carbon letters*, 4(4), 180-184, 2003.
- [25]. Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V Neimark, James P Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, Kenneth SW Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069, 2015.
- [26]. Mohammad Hariz Abdul Rahman, "Rice Husk Activated Carbon with NaOH Activation: Physical and Chemical Properties," *Sains Malaysiana*, 49(9), 2261-2267, 2020.
- [27]. Mohamed R Hassan, Refaat M Fikry, Sobhy M Yakout, "Artificial neural network approach modeling for sorption of cobalt from aqueous solution using modified maghemite nanoparticles," *Journal of Environmental Engineering*, 146(4), 1-13, 2020.
- [28]. Min Meng, LinSheng Yang, BingGan Wei, HaiRong Li, JiangPing Yu, "Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China," *Journal of Ecology Environmen*, 34(11), 1019-1026, 2018.
- [29]. HMF Freudlich, "Unber die adsorption in losungen," *Z. Phys. Chem*, 57, 385-470, 1906.
- [30]. Hamedreza Javadian, Forough Ghorbani, Habib-allah Tayebi, SeyedMostafa Hosseini Asl, "Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies," *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 837-849, 2015.
- [31]. Gonzalo Vázquez, M Sonia Freire, Julia González-Alvarez, Gervasio Antorrena, "Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd^{2+} ions onto chestnut shell," *Desalination*, 249(2), 855-860, 2009.
- [32]. Prashant D Deshmukh, Gajanan K Khadse, Vilas M Shinde, Pawankumar Labhassetwar, "Cadmium removal from aqueous solutions using dried banana peels as an adsorbent: kinetics and equilibrium modeling," *Journal of Bioremediation Biodegradation*, 8(03), 1-7, 2017.
- [33]. Tushar Kanti Sen, Masita Mohammad, Saikat Maitra, Binay K Dutta, "Removal of cadmium from aqueous solution using castor seed hull: a kinetic and equilibrium study," *CLEAN—Soil, Air, Water*, 38(9), 850-858, 2010.
- [34]. Shahin Hydari, Hakimeh Shariffard, Mahboobeh Nabavinia, Mohammadreza Parvizi, "A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium," *Chemical engineering journal*, 193, 276-282, 2012.
- [35]. Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Zhaokun Luan, Jun Ding, Cailu Xu, Dehai Wu, "Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes," *Carbon*, 41(5), 1057-1062, 2003.
- [36]. Fábio Satoshi Higashikawa, Rafaela Feola Conz, Marina Colzato, Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, "Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water," *Journal of Cleaner Production*, 137, 965-972, 2016.
- [37]. N Azouaou, Z Sadaoui, A Djaafri, H Mokaddem, "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics," *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 126-134, 2010.
- [38]. Muhammad Aqeel Ashraf, Muhammad Abdur Rehman, Yatimah Alias, Ismail Yusoff, "Removal of Cd (II) onto Raphanus sativus peels biomass: equilibrium, kinetics, and thermodynamics," *Desalination Water Treatment*, 51(22-24), 4402-4412, 2013.
- [39]. Yu Bian, Zhaoyong Bian, Junxiao Zhang, Aizhong Ding, Shaolei Liu, Lei Zheng, Hui Wang, "Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional groups," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(10), 1705-1711, 2015.
- [40]. Desireddy Harikishore Kumar Reddy, Seung Lee, Kalluru Seshiah, "Removal of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution by agro biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Environmental Engineering Research*, 17(3), 125-132, 2012.

AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Nho Dzung¹, Nguyen Thanh Binh², Le Thi Phuong^{3,4},
Nguyen Mau Thanh⁵**

¹Da Nang Sport University, Vietnam

²Dalat Nuclear Research Institute, Vietnam

³Sen Thuy Junior High School, Quang Binh, Vietnam

⁴Hue University of Sciences, Vietnam

⁵Quang Binh University, Vietnam