

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ BÃ MÍA TỔ HỢP VỚI NANO TỪ MgFe_2O_4 ĐỂ LOẠI BỎ PHỐT PHÁT TRONG NƯỚC THẢI

Lê Minh Thành*, Nguyễn Lan Hương, Nguyễn Quốc Thái,

Vũ Tú Uyên, Lê Nguyễn Thanh Hằng

Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: thanhle@huit.edu.vn

Ngày nhận bài: 24/3/2025; Ngày nhận bài sửa: 27/3/2025; Ngày chấp nhận đăng: 08/4/2025

TÓM TẮT

Nghiên cứu tổ hợp vật liệu than sinh học từ bã mía (BC) với nano từ MgFe_2O_4 làm vật liệu hấp phụ và khảo sát các điều kiện hấp phụ tối ưu nhằm xử lý ô nhiễm phốt phát có trong nước thải. Phương pháp sol-gel được sử dụng để sản xuất vật liệu nano từ MgFe_2O_4 , sau đó tổ hợp vật liệu than sinh học bằng thiết bị siêu âm. Nhiệt độ nung khảo sát vật liệu chưa biến tính và tỷ lệ tổ hợp giữa biochar và nano từ được khảo sát. Vật liệu tạo ra cùng với vật liệu sau hấp phụ được đo chụp SEM, EDS-mapping, XRD, và pH_{pzc} . Kết quả cho thấy than sinh học biến tính $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ cho hiệu quả và dung lượng hấp phụ vượt trội hơn than sinh học nguyên sơ BC từ 10-20%. Nghiên cứu đã khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu chế tạo được bao gồm ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$, ảnh hưởng của pH dung dịch, ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ, ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} ban đầu và ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng tại tỉ lệ biến tính than với $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ là 5% (khối lượng/khối lượng), pH tối ưu, liều lượng hấp phụ tối ưu, nồng độ PO_4^{3-} ban đầu và thời gian tiếp xúc cho hiệu quả tối ưu.

Từ khóa: Bã mía, than sinh học, nano MgFe_2O_4 , phốt phát, nước thải.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Mía (*Saccharum officinarum* L.) là một loại cây trồng được trồng rộng rãi, không chỉ ở Việt Nam mà còn ở nhiều quốc gia khác trên thế giới. Đây là nguyên liệu thô chính để sản xuất đường, chiếm khoảng 80% sản lượng đường toàn cầu. Ngoài vai trò làm ngọt đồ uống, nấu ăn và làm bánh kẹo, đường còn được lên men để sản xuất rượu và chế biến thành xi-rô. Trong quá trình chiết xuất đường, một lượng lớn bã mía - một sản phẩm phụ dạng xơ - vẫn còn lại chiếm khoảng 28% trọng lượng khô [1]. Điều này làm nổi bật mối tương quan trực tiếp giữa khối lượng hàng trăm triệu tấn mía để sản xuất các sản phẩm thì lượng chất thải công nghiệp phát sinh của ngành này khoảng 1/3 số ấy lên đến hàng chục triệu tấn bã mía [2]. Tuy nhiên, bã mía đã được tái sử dụng hiệu quả cho nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm sản xuất phân bón, chiết xuất sợi xenlulo, thức ăn chăn nuôi, vật liệu xây dựng, thu hồi năng lượng và sản xuất nhiên liệu sinh học do hàm lượng xenlulo cao (45–55%). Đáng chú ý, bã mía đặc biệt có giá trị như một nguồn nhiên liệu, vì một tấn bã mía khô cung cấp năng lượng tương đương với khoảng 1,6 tấn nhiên liệu thông thường [3]. Bã mía đã qua xử lý nhiệt có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm nguồn nước, nâng cao hơn nữa vai trò của nó trong quản lý chất thải bền vững và bảo vệ môi trường.

Ô nhiễm phốt phát trong nước thải đã trở thành mối quan tâm cấp bách về môi trường do vai trò của nó trong việc đẩy nhanh quá trình phú dưỡng, dẫn đến tảo nở hoa quá mức, cạn kiệt oxy và suy thoái hệ sinh thái dưới nước [4]. Phốt pho, chủ yếu ở dạng phốt phát, đi vào nước thải từ nhiều nguồn nhân tạo khác nhau, bao gồm dòng chảy nông nghiệp, chất thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt [5]. Mặc dù các nhà máy xử lý nước thải (WWTP) sử dụng các phương pháp hóa học và sinh học để loại bỏ phốt phát, nhưng các công nghệ hiện có thường phải đối mặt với những thách thức liên quan đến hiệu quả, chi phí và tính bền vững [6]. Mặc dù đã có những tiến bộ đáng kể, vẫn còn những khoảng cách

trong việc tối ưu hóa các kỹ thuật loại bỏ photphat, đặc biệt là trong việc phát triển các chiến lược tiết kiệm chi phí và bền vững với môi trường.

Phương pháp hấp phụ nổi bật như một lựa chọn đầy tiềm năng nhờ vận hành đơn giản, chi phí thấp và khả năng tái sử dụng vật liệu. Nghiên cứu trong thập kỷ qua đã chứng minh hiệu quả của hấp phụ trong việc xử lý photphat, kim loại nặng và chất hữu cơ, đặc biệt với các vật liệu như đất sét có hiệu suất cao, giá thành hợp lý và khả năng tái sinh [7]. Tuy nhiên, hiệu quả của phương pháp này phụ thuộc vào các yếu tố như pH và nồng độ chất ô nhiễm, đồng thời việc áp dụng từ phòng thí nghiệm ra thực tế vẫn đối mặt với thách thức về tuổi thọ vật liệu và chi phí sản xuất [8]. Những tiến bộ này khẳng định hấp phụ là hướng đi triển vọng, nhưng cần nghiên cứu thêm để khắc phục hạn chế và nâng cao tính kinh tế.

Vì những lý do trên, nhóm tác giả đã triển khai thực hiện: “Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã mía tổ hợp với nano từ $MgFe_2O_4$ để loại bỏ photphat trong nước thải”.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất và vật liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu: axit citric, $MgCl_2$, $FeCl_3$, NaOH, ethylene glycol, H_2SO_4 , KOH và KH_2PO_4 được mua từ hãng Vietchem (Việt Nam).

Dung dịch gốc PO_4^{3-} nồng độ 1000 mg/L được chuẩn bị từ việc pha KH_2PO_4 (sấy khô ở nhiệt độ 105 °C trong 2 giờ) trong nước cất. Dung dịch thí nghiệm có nồng độ khác được chuẩn bị bằng việc pha loãng dung dịch gốc tới nồng độ mong muốn.

2.2. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

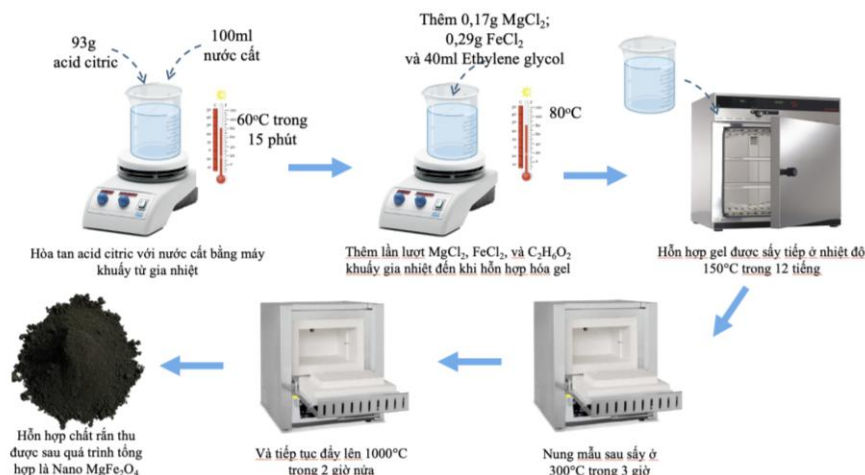
2.2.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã mía (VLHP1)



Hình 1. Sơ đồ mô tả quy trình chế tạo VLHP 1

Bã mía được thu gom từ nhà máy sản xuất mía đường mang về phòng thí nghiệm, sau đó được làm sạch với nước cất, làm khô bằng cách sấy ở nhiệt độ 80 °C. Bã mía đã được sấy khô, được nghiền nhỏ tới kích cỡ 60 μm sử dụng rây 60 (Mesh 60). Cân 10g bã mía đã nghiền ngâm trong 100 mL dung dịch KOH 0.1M trong bình erlen trong 1 giờ. Dung dịch này sau đó được lọc, rửa và chắt bỏ nước liên tiếp 3 lần. Phần bã mía sau khi được hoạt hóa bằng KOH ở tiếp tục được cho vào cốc sứ và đưa vào trong tủ nung, nung ở các nhiệt độ khác nhau, từ 300-500 °C trong 2 giờ. Các cốc sứ chứa mẫu sau nung, được lấy ra để nguội về nhiệt độ phòng (25 $\pm$ 2 °C). Hỗn hợp rắn trong các cốc sứ được thu hồi, rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ các thành phần không mong muốn để thu được than nhiệt luyện sạch (pristine biochar). Than biochar thu được tiếp tục được sấy khô ở 105 °C trong 2 giờ. Sản phẩm thu được chính là vật liệu hấp phụ 1 (VLHP 1) và được đánh ký hiệu mẫu là VLHP 1-300; VLHP-350; VLHP 1-400; VLHP-450; VLHP 1-500. Vật liệu hấp phụ này được dùng để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên dung lượng và hiệu quả hấp phụ Photphat. Vật liệu nào cho dung lượng và hiệu quả loại bỏ PO_4^{3-} cao nhất sẽ được chọn làm tiền chất cho việc chế tạo VLHP tổ hợp với nano từ $MgFe_2O_4$ theo phương pháp ngâm tẩm ướt (VLHP 2).

2.2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu nano $MgFe_2O_4$

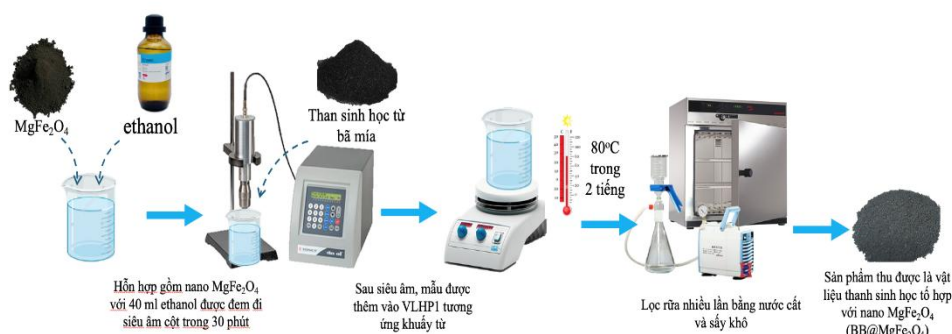


Hình 2. Sơ đồ mô tả quy trình chế tạo Nano $MgFe_2O_4$

Vật liệu từ tính $MgFe_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, như sau: Cân 93 g acid citric được hòa tan vào trong 100 mL nước cất, để quá trình diễn ra nhanh chóng, sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt hỗn hợp ở 60 °C trong vòng 15 phút để hỗn hợp tan hết. Bổ sung 0,17 g $MgCl_2$, 0,29 g $FeCl_3$, và 40 mL EG giữ nguyên tốc độ khuấy và gia nhiệt lên 80 °C đến khi hỗn hợp sệt lại ở dạng gel. Hỗn hợp đổ vào cốc sứ và sấy ở nhiệt độ 150 °C trong 12 giờ. Hỗn hợp tiếp tục được nung ở nhiệt độ nhiệt đến 300 °C trong 3 giờ rồi nung tiếp ở nhiệt độ 1000 °C thêm 2 giờ. Cốc sứ được lấy ra và để nguội về nhiệt độ phòng, vật liệu thu được là nano $MgFe_2O_4$ và được sử dụng để chế tạo than sinh học biến tính dùng cho các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo.

2.2.3. Phương pháp chế tạo than nhiệt luyện biến tính với nano $MgFe_2O_4$ (VLHP 2)

Than nhiệt luyện thu được tại nhiệt độ nung phù hợp nhất tiếp tục được biến tính với nano từ $MgFe_2O_4$ bằng phương pháp ngâm tẩm ướt tại các tỷ lệ phối trộn khác nhau nhằm tìm ra tỷ lệ phối trộn cho hiệu quả loại bỏ PO_4^{3-} tốt nhất. Các bước tiến hành như sau:



Hình 3. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp VLHP 2 $MgFe_2O_4@BC$

Cân lượng nano $MgFe_2O_4$ theo tỷ lệ định trước cho vào bình tam giác chịu nhiệt 250 mL với 40 mL dung dịch etanol và đưa vào siêu âm trong thời gian 30 phút thì cân khối lượng than theo tỷ lệ về khối lượng (nano $MgFe_2O_4$ /than sinh học bã mía) 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, và 11%. Tiếp theo đặt kín bình tam giác và lắc hỗn hợp trong vòng 2 giờ tại nhiệt độ 80 °C. Sau đó, hỗn hợp huyền phù được lọc, rửa bằng nước cất 3 lần và tiếp tục cho vào sấy khô tại nhiệt độ 100 °C trong 2 giờ thì thu được than sinh học gắn kết nano, ký hiệu là: $BB@MgFe_2O_4$ -1%, $BB@MgFe_2O_4$ -3%, $BB@MgFe_2O_4$ -5%, $BB@MgFe_2O_4$ -7%, $BB@MgFe_2O_4$ -9%, và $BB@MgFe_2O_4$ -11%. Than $BB@MgFe_2O_4$ tại tỷ lệ biến tính tối ưu (VLHP 2) sẽ được sử dụng cho các thí nghiệm hấp phụ PO_4^{3-} tiếp theo.

2.2.4. Phương pháp sử dụng trong phòng thí nghiệm

Thực nghiệm xử lý nước thải nhân tạo chứa PO_4^{3-} bằng quá trình hấp phụ theo mẻ với VLHP 1 và VLHP 2 được thực hiện như sau: Các thí nghiệm hàng loạt được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của các thông số khác nhau đến dung lượng và hiệu quả hấp phụ của VLHP 1 và VLHP 2 đối với PO_4^{3-} . Trong thí nghiệm này, vật liệu hấp phụ chế tạo được được đặt vào bình tam giác dung tích 200mL chứa 100 mL dung dịch nước thải nhân tạo chứa PO_4^{3-} . Các thí nghiệm nhằm đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố hấp phụ như pH dung dịch, liều lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc và nồng độ chất ô nhiễm lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} .

2.2.5. Phương pháp phân tích

Để đánh giá đặc trưng tính chất của vật liệu trước và sau hấp phụ, nhóm thông qua các phép đo: SEM, XRD, EDX mapping, và pH_{pzc} .

Phân tích các thông số để đánh giá hiệu quả hấp phụ PO_4^{3-} bằng phương pháp đo phổ sử dụng amoni molipdat tại bước sóng $\lambda = 880$ nm theo 4500 P-B&E. pH được đo bằng máy đo pH (HANNA, pH HI 2211-02, Romani); Máy quang phổ sử dụng UV-Vis là Máy quang phổ so màu của hãng WTW, model photoLab 7600 VIS, Đức.

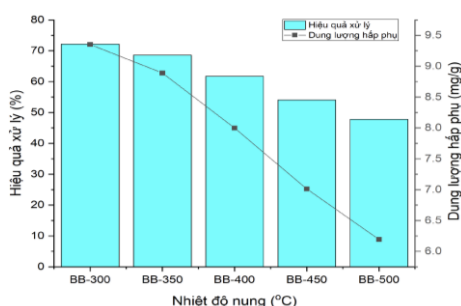
2.2.6. Phương pháp xử lý số liệu

Các số liệu thí nghiệm sẽ được xử lý bằng phương pháp xác suất thống kê sử dụng các phần mềm như EXCEL, so sánh ANOVA trong phần mềm chuyên dụng SPSS và xử lý đồ thị bằng phần mềm Origin.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên khả năng hấp phụ photphat (PO_4^{3-}) của vật liệu

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung để chế tạo than sinh học thô đến khả năng hấp phụ PO_4^{3-} , nhiệt độ chế tạo than phù hợp nhất xử lý hấp phụ PO_4^{3-} cho hiệu quả xử lý tốt nhất, và chọn than sinh học thô được sản xuất ở nhiệt độ tối ưu để sản xuất tiếp than biến tính. Thí nghiệm được thực hiện bằng cách thay đổi nhiệt độ nung lần lượt từ 300 đến 500 °C. Kết quả đạt được thể hiện ở Hình 4.



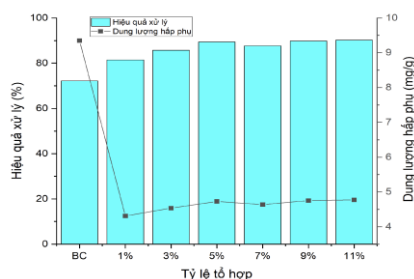
Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên khả năng hấp phụ photphat (PO_4^{3-})

Dữ liệu Hình 4 cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ 300 °C lên 500 °C, cả hiệu quả xử lý và dung lượng hấp phụ đều giảm dần. Ở nhiệt độ nung 300 °C, hiệu quả xử lý đạt khoảng 72%, và dung lượng hấp phụ cao nhất (~9 mg/g). Khi tăng nhiệt độ lên 500 °C, hiệu quả xử lý giảm xuống dưới 60%, và dung lượng hấp phụ cũng giảm xuống khoảng 6 mg/g. Ở nhiệt độ cao hơn, cấu trúc vật liệu có thể bị biến đổi, làm giảm diện tích bề mặt và số lượng lỗ xốp, dẫn đến giảm khả năng hấp phụ.

Như vậy, trong nghiên cứu này, nhiệt độ vật liệu đạt hiệu quả loại bỏ PO_4^{3-} trong nước thải tốt nhất tại VLHP-300 và vật liệu nung tại nhiệt độ này được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ tổ hợp đến khả năng hấp phụ Photphat (PO_4^{3-}) của vật liệu

Thí nghiệm tỷ lệ biến tính ảnh hưởng đến khả năng xử lý PO_4^{3-} được triển khai so sánh các tỷ lệ biến tính than sinh học (VLHP 2) giữa nano $MgFe_2O_4$ từ 1% đến 11% tổ hợp với than sinh học thô để tìm ra tỷ lệ tổ hợp tốt nhất. Kết quả thí nghiệm được thể hiện qua hình sau:



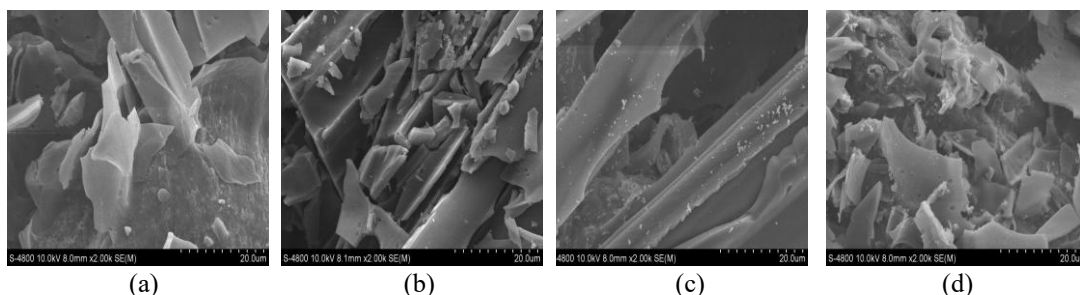
Hình 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ tổ hợp BC và MgFe_2O_4 lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ photphat

Kết quả thể hiện ở hình trên cho thấy, giữa than thường và than tổ hợp có sự chênh lệch về hiệu quả xử lý khá đáng kể từ 10-20%. Hiệu quả xử lý tăng nhẹ khi tỷ lệ nano từ 1% đến 11%, dao động quanh 80-90%. Đối với dung lượng hấp phụ, ở tỷ lệ nano 1% - 5%, dung lượng hấp phụ tăng mạnh, đạt giá trị cao nhất tại 5% (~4.75 mg/g). Khi tăng tỷ lệ nano từ 5% lên 7%, dung lượng hấp phụ giảm nhẹ và từ 7% đến 11%, dung lượng hấp phụ tăng trở lại, đạt giá trị cao nhất 4.8 mg/g ở 11%.

Kết quả cho thấy than sinh học từ bã mía chưa biến tính VLHP 1 có hiệu suất xử lý PO_4^{3-} thấp hơn nhiều so với than hoạt tính đã biến tính VLHP 2. Việc đưa hạt nano ferrite spinel vào than sinh học chỉ ra cải thiện rõ rệt về dung lượng và hiệu quả hấp phụ của các anion từ nước thải PO_4^{3-} do có sự giảm trong khả năng tự kết tụ của các hạt nano từ tính và diện tích bề mặt riêng của than sinh học tổ hợp được tăng lên. Bên cạnh đó thì lượng Fe và Mg hiện diện trong thành phần của nano tổ hợp (MgFe_2O_4) có thể tạo kết tủa với PO_4^{3-} và trao đổi phối tử với các nhóm $-\text{OH}$ (trong MOH, M= Mg, Fe) trên bề mặt của biochar tổ hợp làm tăng hiệu quả hấp phụ.

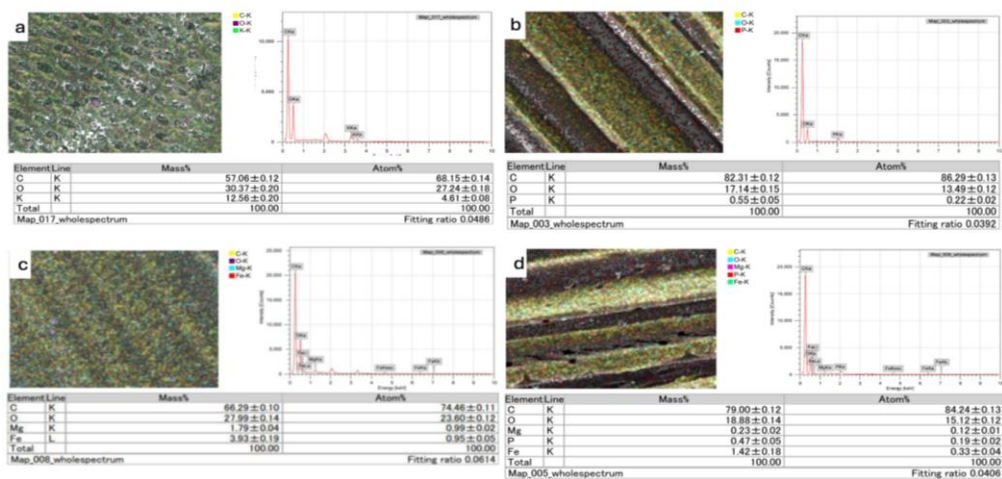
Tỷ lệ tổ hợp từ 5-11% đem lại khả năng hấp phụ không khác biệt nhiều, xét về hiệu quả kinh tế, nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ tổ hợp 5% để đại diện cho vật liệu (VLHP 2) và sử dụng cho các thí nghiệm sau.

3.3. Đặc tính hoá lý của vật liệu thô và vật liệu tổ hợp



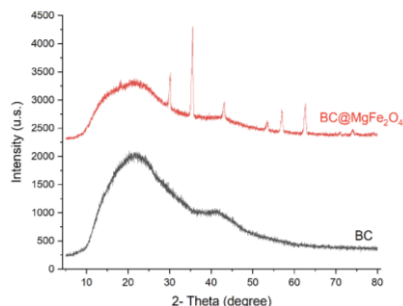
Hình 6. Kết quả chụp SEM: (a) BC trước hấp phụ, (b) BC sau hấp phụ, (c) Than tổ hợp với nano MgFe_2O_4 trước hấp phụ, và (d) Than tổ hợp với nano MgFe_2O_4 sau hấp phụ

Hình 6 cho thấy than thô trước hấp phụ photphat có cấu trúc bề mặt có dạng tấm và lớp, với các cạnh sắc nét và bề mặt tương đối sạch. Ít có dấu hiệu của sự bám dính hoặc lấp đầy các lỗ xốp, cho thấy vật liệu chưa trải qua quá trình hấp phụ. Than thô sau hấp phụ photphat có sự thay đổi về cấu trúc bề mặt với một số phân bị che phủ hoặc xuất hiện lớp lắng đọng. Điều này có thể do sự hấp phụ của photphat lên bề mặt than, tạo ra một lớp phủ mỏng hoặc kết tủa. Một số khu vực có thể thấy sự kết tụ hoặc hạt nhỏ bám trên bề mặt. Than sinh học tổ hợp với nano MgFe_2O_4 trước hấp phụ photphat bề mặt than sinh học được phủ bởi các hạt nano MgFe_2O_4 , có thể thấy sự hiện diện của các hạt nhỏ phân tán trên bề mặt. Cấu trúc bề mặt có vẻ xốp hơn so với than thô, điều này có thể giúp tăng diện tích tiếp xúc và khả năng hấp phụ. Than sinh học tổ hợp với nano MgFe_2O_4 sau hấp phụ photphat xuất hiện nhiều hạt nhỏ bám trên bề mặt, có thể là photphat đã được hấp phụ lên các hạt nano MgFe_2O_4 . Cấu trúc bề mặt có sự thay đổi do sự kết tủa hoặc lấp đầy các lỗ xốp bởi photphat.



Hình 7. EDS-Mapping: (a) BC trước hấp phụ; (b) BC sau hấp phụ; (c) BC@MgFe₂O₄ trước hấp phụ; (d) BC@MgFe₂O₄ sau hấp phụ

Kết quả EDS-mapping cho thấy sự tồn tại của photpho (P) trước và sau hấp phụ. Ngoài ra, giữa vật liệu chưa biến tính và biến tính dễ dàng nhận biết được sự tồn tại của nguyên tử sắt (Fe) và Magie (Mg).

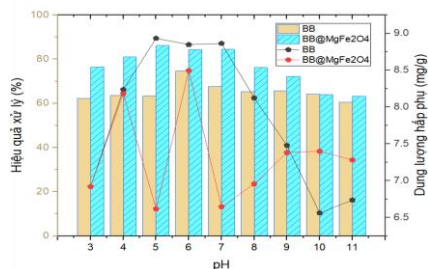


Hình 8. Kết quả đo XRD của 2 vật liệu VLHP 1 (BC) và VLHP 2 (BC@MgFe₂O₄)

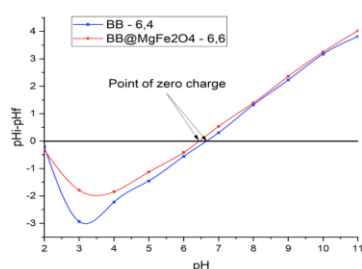
Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để kiểm tra thành phần pha của vật liệu tổ hợp với $MgFe_2O_4$. Hình 8 thể hiện kết quả phân tích XRD của than sinh học từ bã mía và than sinh học biến tính. XRD của cả 2 vật liệu từ khoảng 20-30° (2-Theta) thể hiện cấu trúc vô định hình (amorphous) của vật liệu carbon. Trong khi đó, các đỉnh đặc trưng được thể hiện đầy đủ ở cấu trúc tinh thể đặc trưng của $MgFe_2O_4$. Các giá trị 2θ ở 30,2°, 35,6°, 43,3°, 53,7°, 57,2°, 62,8° và 75,3° tương quan với mặt phẳng tinh (220), (311), (400), (422), (511), (440) và (531) của cấu trúc spinel lập phương của $MgFe_2O_4$. Dữ liệu Hình 8 cho thấy than sinh học thô từ bã mía đã được gắn nano $MgFe_2O_4$ thành công.

3.4. Ảnh hưởng của pH lên dung lượng hấp phụ photphat (PO_4^{3-})

Độ pH dung dịch là một trong các thông số đóng vai trò quan trọng đối với quá trình hấp phụ. Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} được triển khai bằng cách thay đổi các giá trị pH từ 3 đến 11 của môi trường, kết quả được trình bày trên Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của pH dung dịch lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ photphat



Hình 10. Giá trị pH_{pzc} của VLHP 1 và VLHP 2

Hình 9 cho thấy vật liệu hấp phụ than sinh học biến tính (VLHP 2) luôn có hiệu quả loại bỏ cao hơn than sinh học thô (VLHP 1) trên tất cả các giá trị pH, cho thấy việc bổ sung các hạt nano MgFe_2O_4 làm tăng hiệu suất hấp phụ. Hiệu suất loại bỏ cao nhất xảy ra ở pH 5. Hiệu suất loại bỏ có xu hướng giảm ở các giá trị pH cực đại (axit và kiềm), có thể là do sự thay đổi điện tích bề mặt ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Khả năng hấp phụ tuân theo xu hướng tương tự như hiệu suất loại bỏ, đạt đỉnh ở pH 6 đối với than biến tính và 5 đối với than thô. VLHP 2 luôn cho thấy khả năng hấp phụ cao hơn so với VLHP 1, xác nhận tác dụng có lợi của các hạt nano MgFe_2O_4 trong việc cải thiện hiệu suất hấp phụ. Có sự giảm đáng kể khả năng hấp phụ ở pH 9 và 10, có thể là do sự cạnh tranh giữa các ion phosphate và ion hydroxyl (OH^-) trong điều kiện kiềm.

Giải thích cho cơ chế hấp phụ này là độ pH của dung dịch cũng ảnh hưởng đến hóa học bề mặt của vật liệu hấp phụ, thể hiện qua giá trị pH tại điểm điện tích không tức là pH_{PZC} , giá trị pH_{PZC} của VLHP 1 và VLHP 2 được tìm thấy lần lượt là 6,4 và 6,6 (Hình 10) cao hơn so với pH của tìm được ở trên VLHP 1 là pH = 6 và VLHP 2 pH = 5, điều đó có nghĩa là bề mặt của chất hấp thụ mang điện tích âm do sự khử oxy của các nhóm bề mặt chứa oxy và do đó thuận lợi cho việc hấp phụ các ion cation từ dung dịch ở pH < pH_{PZC} .

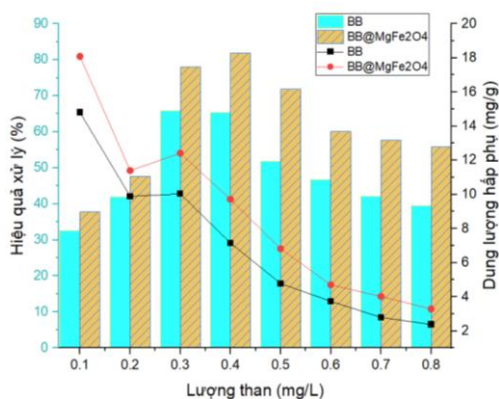
Như vậy, pH VLHP 2 = 5 cho kết quả loại bỏ phosphate tốt nhất và được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.5. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ lên hiệu quả hấp phụ phosphate (PO_4^{3-})

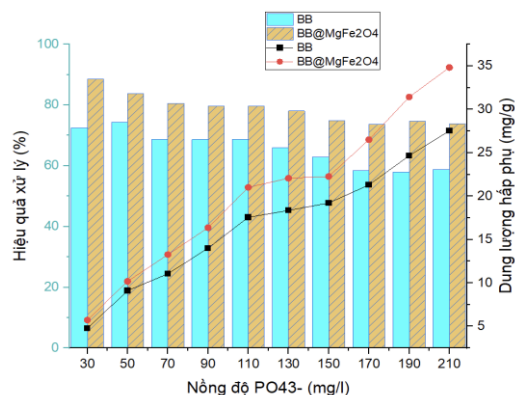
Thí nghiệm ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} được thực hiện ở môi trường pH = 5, với việc cố định nồng độ PO_4^{3-} ban đầu là 50 mg/L, thời gian tiếp xúc là 24 giờ, tốc độ lắc 150 vòng/phút và lượng vật liệu hấp phụ thay đổi lần lượt là 1 g/L; 2 g/L; 3 g/L; 4 g/L; 5 g/L; 6 g/L; 7 g/L; 8 g/L. Thí nghiệm được thực hiện song song trên cả hai loại VLHP 1 và VLHP 2. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở Hình 10.

Kết quả thí nghiệm trên Hình 11, ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu quả loại bỏ là khác nhau. VLHP 2 luôn cho thấy hiệu quả loại bỏ cao hơn VLHP 1 ở mọi liều lượng, cho thấy việc bổ sung các hạt nano MgFe_2O_4 làm tăng hiệu suất hấp phụ. Hiệu quả loại bỏ tăng khi liều lượng chất hấp phụ tăng từ 0,1 mg/L lên khoảng 0,4 mg/L, sau đó ổn định hoặc dao động nhẹ. Kết quả này có thể được giải thích bởi hai nguyên nhân chính. Thứ nhất, khi lượng vật liệu hấp phụ biochar dư thừa, sự xếp chồng của các hạt vật liệu có thể làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc, che lấp các vị trí hấp phụ và dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm. Thứ hai, mặc dù liều lượng chất hấp phụ tăng, nhưng nồng độ phosphate trong dung dịch vẫn không đổi, dẫn đến việc dung lượng hấp phụ không tăng tương ứng khi gia tăng lượng vật liệu. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây, cho thấy rằng việc tối ưu hóa liều lượng vật liệu hấp phụ là cần thiết để đạt hiệu suất hấp phụ cao nhất [9].

Do đó, liều lượng vật liệu hấp phụ 4 g/L được chọn là liều lượng vật liệu hấp phụ phù hợp nhất để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 11. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu hấp phụ đến hiệu quả loại bỏ phosphate



Hình 12. Ảnh hưởng của nồng độ phosphate ban đầu đến hiệu quả xử lý phosphate

3.6. Ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ Photphat (PO_4^{3-})

Thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} ban đầu lên hiệu quả và dung lượng hấp phụ amoni được thực hiện ở nồng độ PO_4^{3-} khác nhau lần lượt là 30 mg/L; 50 mg/L; 70 mg/L; 90 mg/L; 110 mg/L; 130 mg/L; 150 mg/L; 170 mg/L; 190 mg/L và 210 mg/L môi trường pH = 5, lượng vật liệu hấp phụ ban đầu là 4 g/L, thời gian tiếp xúc là 24 giờ, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Thí nghiệm được thực hiện song song trên cả hai loại VLHP 1 và VLHP 2. Kết quả thí nghiệm được minh họa ở Hình 12.

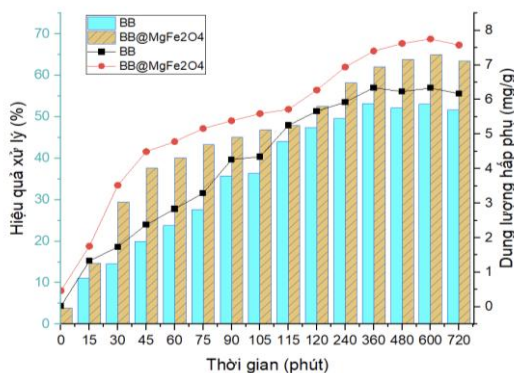
Từ dữ liệu Hình 12, có thể thấy rằng, VLHP 2 có hiệu quả xử lý cao hơn VLHP 1 ở mọi nồng độ phosphate. Khi nồng độ phosphate tăng từ 30 lên 210 mg/L thì hiệu quả xử lý của VLHP 1 giảm dần 75% đến khoảng 60% và hiệu quả xử lý của VLHP 2 ổn định hơn, dao động quanh 85 % đến 90%. Điều này cho thấy vật liệu VLHP 2 có khả năng duy trì hiệu suất xử lý tốt hơn trong điều kiện nồng độ chất ô nhiễm cao. Đối với dung lượng hấp phụ, cả hai vật liệu VLHP 1 và VLHP 2 đều có xu hướng tăng dung lượng hấp phụ khi nồng độ phosphate tăng. VLHP 2 hấp phụ nhiều hơn VLHP 1 tại mọi điểm, đạt đến gần 35 mg/g ở nồng độ PO_4^{3-} = 210 mg/L, trong khi VLHP 1 chỉ giữ khoảng 27 mg/g.

Kết quả nghiên cứu này là bởi vì khi sự hiện diện của các ion PO_4^{3-} trong dung dịch càng ít thì các vị trí hoạt hóa trên bề mặt chất hấp phụ còn trống nhiều và lượng PO_4^{3-} không đủ để tương tác với các vị trí hoạt hóa trên bề mặt chất hấp phụ, do đó, mặc dù hiệu quả hấp phụ đạt được cao nhưng dung lượng hấp phụ lại thấp do hàm lượng ion PO_4^{3-} bị giới hạn. Trong khi đó, khi nồng độ PO_4^{3-} tăng thì sự có mặt của các ion PO_4^{3-} tăng, mức độ và khả năng tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và ion PO_4^{3-} tăng lên nhưng khả năng hấp phụ của than giảm do các vị trí hấp phụ trên bề mặt than phải trải qua sự cạnh tranh của các ion PO_4^{3-} làm cho hiệu suất hấp phụ giảm xuống trong khi dung lượng hấp phụ tiếp tục tăng. Dung lượng hấp phụ tiếp tục tăng đến một giá trị nào đó và sẽ tiến tới giá trị không đổi do VLHP tiến gần đến trạng thái bão hòa. Trong nghiên cứu này, dựa trên hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} trên hai vật liệu được khảo sát cho thấy khi nồng độ PO_4^{3-} ban đầu là 50 mg/L thì hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} là cao nhất [9], [10].

Từ đó, nồng độ PO_4^{3-} ban đầu 50 mg/L sẽ được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.7. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc lên hiệu quả hấp phụ và động học hấp phụ

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} trên hai VLHP 1 và VLHP 2 được tiến hành với các mốc thời gian thay đổi từ 0 phút đến 720 phút ở nhiệt độ phòng, nồng độ PO_4^{3-} ban đầu là 50 mg/L, và pH môi trường được điều chỉnh bằng 5; lượng vật liệu hấp phụ được cho vào 4 g/L và lắc với tốc độ 150 vòng/phút, kết quả thí nghiệm trình bày trong Hình 13.



Hình 13. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu quả xử lý photphat

Hình 13 cho thấy cả VLHP 1 và VLHP 2 đều có xu hướng tăng dần hiệu quả xử lý theo thời gian, sau đó dần tiệm cận đến trạng thái bão hòa. Hiệu quả xử lý tăng theo thời gian và đạt trạng thái gần bão hòa sau khoảng 360 phút. Sau khoảng 360 phút, hiệu quả xử lý không tăng đáng kể, cho thấy hệ hấp phụ đã tiến gần đến trạng thái cân bằng. Dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong giai đoạn đầu (0 - 120 phút), sau đó tiếp tục tăng nhưng với tốc độ chậm hơn. Sau khoảng 360 - 720 phút, dung lượng hấp phụ tiến đến giá trị bão hòa, cho thấy vật liệu không thể hấp phụ thêm phosphate. BB@MgFe₂O₄ có hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ cao hơn so với BB, cho thấy sự biến tính

với MgFe_2O_4 giúp cải thiện khả năng hấp phụ phosphate. Điều này có thể được giải thích là khi quá trình hấp phụ bắt đầu diễn ra, các vị trí có khả năng hấp phụ phốt phát trên vật liệu còn nhiều, do đó, sự tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ diễn ra dễ dàng và liên tục. Sau một khoảng thời gian, quá trình hấp phụ đạt trạng thái bão hòa; các vị trí có khả năng hấp phụ phosphate đã lấp đầy và quá trình hấp phụ bị cản trở [9], [10].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã phát triển thành công một loại vật liệu hấp phụ từ phế phẩm nông nghiệp là bã mía, bằng phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ 300 °C. Vật liệu hấp phụ chế tạo được tiếp tục được tổng hợp thành công với nano MgFe_2O_4 ứng dụng để loại bỏ PO_4^{3-} trong nước thải. Kết quả cho thấy than sinh học biến tính $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ cho hiệu quả vượt trội hơn than sinh học nguyên sơ BC. Nghiên cứu đã khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả và dung lượng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu chế tạo được bao gồm ảnh hưởng của tỉ lệ nano MgFe_2O_4 và biochar phù hợp là 5% (khối lượng/khối lượng) cho hiệu quả tốt nhất, ảnh hưởng của pH phù hợp đến quá trình xử lý là môi trường nước thải trung tính hoặc có hướng acid nhẹ cụ thể là 5, liều lượng hấp phụ tối ưu có vẻ là khoảng 0,3-0,4 mg/L, tại đó hiệu quả loại bỏ được tối đa hóa trước khi đạt đến điểm bão hòa. Sử dụng liều lượng hấp phụ cao hơn không cải thiện đáng kể hiệu quả loại bỏ và làm giảm khả năng hấp phụ, cho thấy nên xác định phạm vi tối ưu để tối đa hóa hiệu quả về mặt chi phí, nồng độ PO_4^{3-} ô nhiễm trong nước thải là 50 mg/L và thời gian tiếp xúc 480 phút để có hiệu.

Tuyên bố về đóng góp của các tác giả

Lê Minh Thành: Lên ý tưởng và thiết kế phương pháp nghiên cứu, phân tích dữ liệu; Nguyễn Lan Hương: Xử lý số liệu và thiết kế phương pháp nghiên cứu; Nguyễn Quốc Thái: Sản xuất vật liệu, đo mẫu. Vũ Tú Uyên: Sản xuất vật liệu, đo mẫu, thu thập kết quả; Lê Nguyễn Thanh Hằng: Sản xuất vật liệu, đo mẫu, thu thập kết quả.

Tuyên bố về xung đột lợi ích

Các tác giả tuyên bố không có xung đột lợi ích liên quan đến việc thực hiện nghiên cứu và công bố bài báo này.

Tuyên bố về sử dụng trí tuệ nhân tạo (AI)

Trong quá trình thực hiện nghiên cứu và chuẩn bị bản thảo, các tác giả không sử dụng công cụ trí tuệ nhân tạo (AI) tạo sinh. Các tác giả hoàn toàn chịu trách nhiệm về tính chính xác, tính toàn vẹn và nội dung khoa học của bài báo.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ kinh phí trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

Thông tin tài trợ: Nghiên cứu này do Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 95/HĐ-DCT ngày 15 tháng 08 năm 2023.

ORCID:

Lê Minh Thành: <https://orcid.org/0000-0003-3593-2556>

Nguyễn Lan Hương: <https://orcid.org/0009-0005-7284-2711>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Santos, P. Eichler, G. Machado, J. De Mattia, and G. De Souza, "By-products of the sugarcane industry," *Elsevier*, pp. 21 - 48, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00002-0>
- [2] R. Singh, N. Kaur, and J. Kennedy, "Pullulan production from agro-industrial waste and its applications in food industry: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 217, pp. 46 - 57, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.050>
- [3] S. Niju, and M. Swathika, "Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 20, pp. 101-263, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101263>
- [4] A. Sharpley *et al.*, "Future agriculture with minimized phosphorus losses to waters: Research needs and direction," *AMBIO A Journal of the Human Environment*, vol. 44 No. S2, pp. 163–179, 2015, doi: <https://doi.org/10.1007/s13280-014-0612-x>
- [5] V. Smith and D. Schindler, "Eutrophication science: where do we go from here?," *Trends Ecology and Evolution*, vol. 24, no. 4, pp. 201–207, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- [6] J. Bunce, E. Ndam, I. Ofiteru, A. Moore, and D. Graham, "A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems,"

- Frontiers in Environmental Science*, vol. 6, 2018, doi: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>
- [7] H. Bacelo, M. Pintor, S. Santos, R. Boaventura, and C. Botelho, "Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, pp. 122566, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
- [8] G. Alatrasta, C. Pratt, and A. El Hanandeh, "Phosphate adsorption by metal organic frameworks: Insights from a systematic review, meta-analysis, and predictive modelling with artificial neural networks," *Chemosphere*, vol. 339, pp. 139674, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139674>
- [9] B. Chen, Z. Chen, and S. Lv, "A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants, and phosphate," *Bioresour Technology*, vol. 102, No. 2, pp. 716–723, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067>
- [10] K. Jung, S. Lee, and Y. Lee, "Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe_2O_4)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions," *Bioresour Technology*, vol. 245, pp. 751–759, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.035>

ABSTRACT

STUDY ON SYNTHESIS AND OPTIMIZATION OF PERFORMANCE OF ADSORBENT MATERIAL FROM NANO-MODIFIED SUGARCANE BAGASSE MgFe_2O_4 FOR REMOVING PHOSPHATE IN WASTEWATER

Le Minh Thanh*, Nguyen Lan Huong, Nguyen Quoc Thai,

Vu Tu Uyen, Le Nguyen Thanh Hang

Ho Chi Minh City University of Industry and Trade

*Email: thanhle@huit.edu.vn

This study investigates the synthesis of a composite material combining biochar derived from sugarcane bagasse with MgFe_2O_4 magnetic nanoparticles as an adsorbent, aiming to optimize adsorption conditions for treating phosphate pollution in wastewater. The sol-gel method was employed to produce MgFe_2O_4 nanoparticles, followed by the integration with biochar using an ultrasonic device. The effects of calcination temperature and the biochar-to-nanoparticle ratio were examined. The resulting materials, both before and after adsorption, were characterized using SEM and EDS-mapping techniques. Results revealed that the MgFe_2O_4 modified biochar ($\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$) exhibited superior performance compared to pristine biochar (BC). The study evaluated factors influencing the adsorption efficiency and capacity for PO_4^{3-} , including the $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ ratio, solution pH, adsorbent dosage, initial PO_4^{3-} concentration, and contact time. Findings indicate that optimal performance was achieved at a 5% (w/w) $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ modification ratio, alongside optimized pH, adsorbent dosage, initial PO_4^{3-} concentration, and contact time.

Keywords: Bagasse, biochar, MgFe_2O_4 nano, phosphate, wastewater.