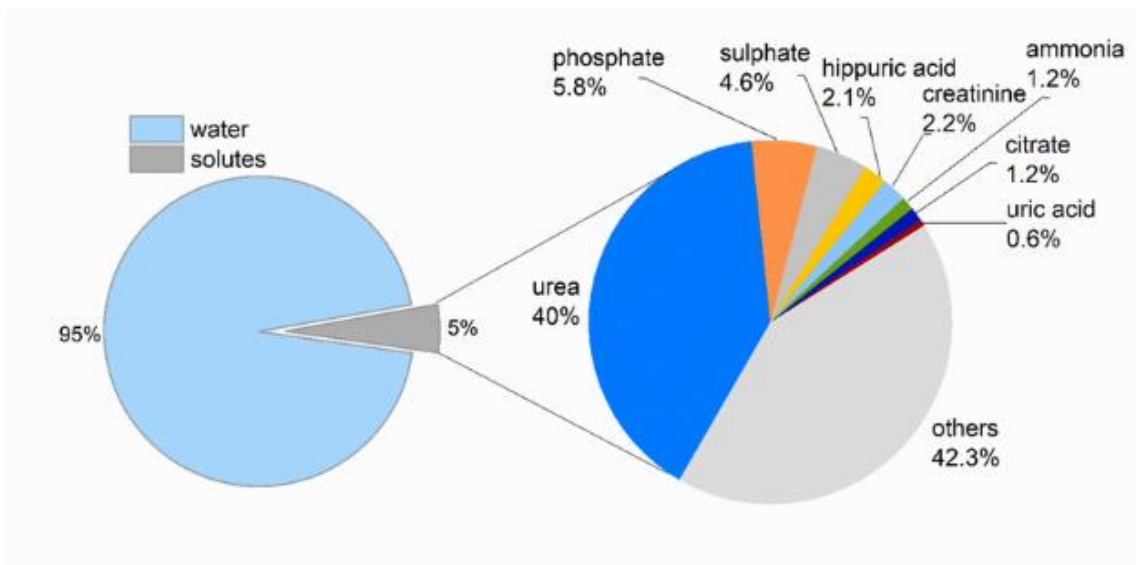


Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ NƯỚC THẢI VÀ XỬ LÝ NƯỚC THẢI

1.1.1. Khái niệm nước thải

Nước thải chủ yếu từ khu công nghiệp và sinh hoạt. Lượng nước thải ra các trung tâm thương mại sau khi được xử lý chưa triệt để vẫn được xả ra môi trường, song đó ở một số nơi như nông thôn chưa qua các biện pháp xử lý trực tiếp xả vào các sông, ngòi và các vùng lân cận. Chủ yếu thường có màu là xám và đen. Nước xám: là nước thải trực tiếp từ các nhà tắm, từ các thiết bị gia đình như máy rửa bát, vòi sen ... Không tiếp xúc với chất thải từ con người và ngược lại chủ yếu là nước tiểu và phân.



Hình 1.1. Thành phần hóa học có trong nước thải

1.1.2. Tác động của nước thải lên môi trường

Các chỉ số BOD và COD. BOD (hay còn gọi là Biological Oxygen Demand) là lượng oxy cần để vi sinh vật oxy hóa các chất hữu cơ, COD (Chemical Oxygen Demand) là lượng oxy cần thiết để oxy hóa các hợp chất hóa học trong nước. Nếu nước không được xử lý và được thải trực tiếp ra môi trường sẽ gây nên hiện trạng thiếu hụt oxy tự nhiên. Nitơ và Phosphate là nguồn dinh dưỡng chính cho sự tăng trưởng về số lượng của vi sinh vật. Gây ra các bệnh lý về đường tiêu hóa như tiêu chảy, ngộ độc thức ăn...

1.1.3. Phương pháp xử lý nước thải sinh hoạt

Phương pháp xử lý sinh học: dựa trên việc sử dụng vi sinh vật có ích để phân hủy các chất hữu cơ và thành phân ô nhiễm trong nước.

Phương pháp AAO: là quy trình xử lý áp dụng liên tục nhiều nhóm vi sinh vật khác nhau như kỵ khí (khử hydrocacbon, kết tủa kim loại nặng, kết tủa phosphate và khử clo), yếm khí (khử nitrat thành nito đồng thời làm giảm hàm lượng COD và BOD trong nước) và hiếu khí (chuyển hóa NH_4 thành NO_3 và khử COD, BOD).

- Phương pháp MBBR: là một hệ thống phục vụ việc phân chia và sàng lọc các chất hữu cơ, nitrat hóa và khử nitrat, thiết kế được làm bằng hệ thống sục khí bùn hoạt tính. ('MBBR Technology in Wastewater Treatment | EcoMENA', 2022)

Phương pháp vật lý:

Lọc bỏ các chất rắn bằng song chắn, bể lắng - lọc giúp giữ lại các tạp chất bẩn kích thước lớn, tạp chất vô cơ, các chất lơ lửng.

Phương pháp xử lý hóa học:

Gồm các quá trình: Kết tủa, oxy hóa khử, trung hòa hay phân hủy. Hóa chất được thêm vào nguồn nước ô nhiễm cho quá trình diễn ra để hiệu quả xử lý trực tiếp. Chất lượng nước thải sau khi xử lý phải đạt các giá trị cho phép.

Bảng 1.1. Giới hạn cho phép về các nồng độ trong nước thải sau quá trình xử lý

Thứ tự	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1.	pH	-	5 – 9	5 – 9
2.	BOD ₅ (20°C)	mg/L	30	50
3.	Tổng chất rắn lơ lửng	mg/L	50	100
4.	Tổng chất rắn hòa tan	mg/L	500	1000
5.	Sulfua (tính theo H ₂ S)	mg/L	1.0	4.0

6.	Amoni (tính theo N)	mg/L	5	10
7.	Nitrat (NO ₃ ⁻) (tính theo N)	mg/L	30	50
8.	Dầu mỡ động, thực vật	mg/L	10	20
9.	Tổng các chất hoạt động bề mặt	mg/L	5	10
10.	Phosphate (PO ₄ ³⁻) (tính theo P)	mg/L	6	10
11.	Tổng Coliforms	MPN/ 100mL	3.000	5.000

1.2. TỔNG QUAN VỀ PHOSPHATE

Photphate tồn tại ở dạng quặng và đối với sinh vật rất quan trọng, trong xương của nhiều loại động vật. Là một nguồn dinh dưỡng cần thiết cho việc phát triển sinh vật và hệ sinh thái. Trong tự nhiên, Photphate được phát hiện trong các đá Phosphate vô cơ, là nguồn dinh dưỡng tự nhiên chủ yếu trong đất, cùng với Nito chúng có vai trò quan trọng trong việc cung cấp dưỡng chất cho thực vật, giúp thúc đẩy quá trình hấp thụ và phát triển của chúng. Các chất dinh dưỡng trong nước thải, nếu tồn tại ở nồng độ cao hơn quy định, giúp cho thực vật bùng phát, vì vậy chúng thường được sử dụng rộng rãi trong sản xuất phân bón.



Hình 1.2. Tác động của Phosphate lên sinh vật dưới nước

Phosphate có nồng độ cao khi được thải trực tiếp từ các hoạt động sinh hoạt của gia đình, từ các bệnh viện, từ đó tăng nồng độ Phosphate trong nước. Chúng kích thích sự phát triển của tảo và đến hiện tượng phú dưỡng, suy giảm số lượng thủy sinh. Lượng dinh dưỡng trong nước tăng lên mức đáng kể, nồng độ oxy trong nước sẽ giảm xuống đến mức nguy hiểm, gây tình trạng thiếu oxy nghiêm trọng, dẫn đến giảm thiểu hàng loạt của các loài thủy sinh. Khi chúng chết, Phosphate hữu cơ sẽ liên kết với các chất hữu cơ trong xác động vật và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phát triển tảo.

Bên cạnh đó để loại bỏ Phosphate đã có nhiều phương pháp khác nhau như loại bỏ sinh học, trao đổi ion, kết tủa hóa học, quá trình màng và hấp phụ. Hấp phụ là một sự thay thế hấp dẫn vì dễ thực hiện, giá thành rẻ và tiềm năng lớn có thể tái sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau. (Huang *et al.*, 2018a)

1.3. VẬT LIỆU HẤP PHỤ VÀ QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE

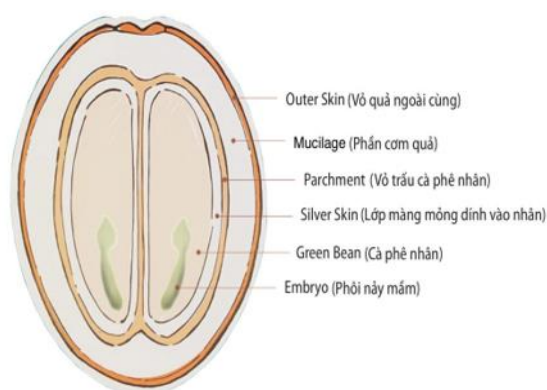
Là một vật liệu rắn để loại bỏ các anion và cation gây ảnh hưởng đến môi trường tự nhiên. Ngày nay các nhà nghiên cứu đang tìm kiếm những vật liệu xanh vì quá trình xử lý nhanh và có môi trường tự nhiên (phế phẩm từ các trái, vỏ, hạt...) để so sánh với các vật liệu thương mại (silicagel, zeolit...).

Hấp phụ là quá trình truyền khối, hấp phụ các chất khí hoặc chất hòa tan trên bề mặt chất rắn hoặc lỏng. Một số chất va chạm với bề mặt vật liệu sẽ bị hút bởi các lực và ở lại trên bề mặt. Hấp phụ (vật lý) thường thực hiện tại nhiệt độ thấp, tốc độ nhanh, nhiệt

và năng lượng hấp phụ nhỏ, vật liệu lại dễ tách ra. Hấp phụ (hóa học) giải phóng nhiệt lớn hơn và tốn nhiều năng lượng hơn. (Hu and Xu, 2020)

1.4. BÃ CÀ PHÊ

Cà phê có nguồn gốc từ Châu Phi (Ethiopia), từ đó lan ra đến Ả Rập và Venice, thuộc họ Rubiaceae. Hai dạng phổ biến là Arabica và Robusta, là một thức uống phổ biến nhất trên Thế Giới, song đó ngành cà phê đang chịu trách nhiệm sản xuất một lượng lớn cà phê dư lượng, một lượng đáng kể các phẩm phụ cũng được tạo ra. Phụ phẩm chính là bã cà phê đã qua sử dụng (SCG), vỏ lụa cà phê (CS). (Anastopoulos *et al.*, 2017)



Hình 1.3 Cấu tạo mặt cắt lát của hạt cà phê

Bảng 1.2. Các hợp chất trong hạt cà phê

Chemical component	Composition (g/100 g dry weight) SCG
Moisture	9.4
Protein	13.5
Nitrogen	2.79
Fat	2.29
Carbohydrate	71.7
Cellulose	12.4
Hemicellulose	39.1
Lignin	23.9
Ash	1.3
Total dietary fibre	60.46
Insoluble dietary fibre	50.78
Soluble dietary fibre	9.68

Bã cà phê (viết tắt là SCG) là cặn có kích thước hạt mịn, độ ẩm cao (khoảng 80-85%), thu được trong quá trình chiết xuất cà phê với nước nóng hoặc hơi nước. SCG thải ra môi trường với số lượng lớn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường. Theo nghiên cứu SCG là chế phẩm được dùng làm vật liệu hấp phụ vì nó có lỗ xốp, được sử dụng để loại bỏ các kim loại nặng hoặc thuốc nhuộm. Trong các nghiên cứu gần đây, việc sử dụng trực tiếp SCG chưa mang lại hiệu quả cao mà thay vào đó SCG được biến tính với nano-ZrO₂ trong báo cáo dưới đây cho thấy sự hấp phụ của mSCG cao hơn SCG chưa được xử lý. (Humayro *et al.*, 2022) (Arya *et al.*, 2022)

Hiện nay bã cà phê được tái sử dụng phổ biến trong các sản phẩm khử mùi, tẩy tế bào chết, phân bón, giảm sâu bệnh hoặc côn trùng cho cây trồng. Nhưng số lượng được tái sử dụng lại rất ít so với số lượng SCG thải ra môi trường. Hiện nay, Công Ty CP VERTAS VN tạo ra các hạt nhựa sinh học từ bã cà phê, có khả năng phân hủy sinh học, hạn chế ô nhiễm hay dầu từ bã cà phê để thay thế cho dầu cọ giúp tránh được nạn phá rừng của Công ty REVIVE-ECO đến từ Anh.



Hình 1.4. Các hạt nhựa Coffee Bio-composite

1.5. NHỮNG NGHIÊN CỨU VỀ SCG CŨNG NHƯ HẤP PHỤ PHOSPHATE TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.5.1. Trong nước

Năm 2016, Phương Thảo và Đỗ Quang Trung đã dùng đá ong bằng Lantan được biến tính và làm vật liệu xử lý ion florua và photphat trong nước thải. Để tăng hiệu quả hấp phụ ion Florua và Phosphate bằng cách tẩm nitrat lantan, Giá trị hấp phụ ion Florua và Phosphate là 3 và 5.3 mg/g. Hấp phụ tối ưu khi $\text{pH} \leq 7$. Tháng 1 năm 2016 Khu

Le Van và Lương Thị Thu Thủy đã loại bỏ ion Ni (II) bằng than hoạt tính từ vỏ cà phê. Sử dụng vỏ hạt Arabica biến tính với axit nitric đạt tới 0.1597 mmol/g có thể loại bỏ Ni khỏi nguồn nước ô nhiễm. Năm 2017 Dao Hong Duc và Dao Quoc Nhiem đã loại bỏ Phosphate khỏi dung dịch bằng vật liệu nano-CeO₂, với việc dùng gel gelatine đốt cháy và nung trong 2h, vật liệu có kích thước < 30nm và được tuân theo phương trình Langmuir. Phạm Hương Quỳnh và Nguyễn Văn Hùng sử dụng SCG loại Cr(VI) trong dung dịch, với phương pháp hấp phụ có khả năng hấp phụ tối ưu tại 90 phút ở pH = 1,. Van-Truc Nguyen và Thanh Binh Nguyen đã làm một cuộc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung khác nhau đến sự hình thành Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong than sinh học (bã cà phê) hấp phụ Tetracycline (TC) đạt hiệu quả cao ở pH = 7 (*Le Van and Luong, 2016; Thảo et al., 2016; Duc et al., 2017; Nguyen et al., 2019; Quỳnh and Hùng, no date*)

1.5.2. Ngoài nước

Yimin Huang và Xinqing Lee đã tạo ra một dạng vật liệu bền vững trong việc loại bỏ Phosphate bằng cách biến tính ống nano cacbon đa vách bằng chitosan, tiếp đó Qian Liu và cộng sự chọn phương pháp tạo màng và liên kết ngang trong việc kết hợp Zirconium với các hạt chitosan hấp phụ Phosphate từ dung dịch nước. Bayaraa Sukhbaatar và Bongyoung dùng bã cà phê đã qua sử dụng như một chất hấp phụ cao không chứa kim loại cho Methylene blue. Năm 2016 Yingjie Dai và Danfeng Zhang đã dùng một loại vật liệu xanh (bã cà phê) với NaOH sau đó hấp phụ Nitrobenzene trong nước. N. E. Davila-Guzman, F. J. Cerino-Córdova... đã nghiên cứu khả năng hấp phụ các kim loại nặng (Cd²⁺, Cu²⁺ và Pb²⁺) bằng mô hình trao đổi ion (IEM) và xu hướng giải hấp của vật liệu qua bốn chu kì. Năm 2020 Jarosław Chwastowski và Dariusz Bradlo đã nghiên cứu và so sánh giữa SCG và A-SCG (bã cà phê đã than hóa) trong quá trình hấp phụ các ion Cd, Mn, Pb. Có thể thấy được A-SCG đạt hấp phụ tối ưu với các ion cao hơn so với SCG được mô tả bằng phương trình Langmuir. Aisyah Humayro và Hiroyuki Harada cho thấy được hiệu quả của bã cà phê biến tính với Fe hấp phụ Nitrat và Phosphate và dùng vào việc phát triển cây trồng. Vật liệu hấp phụ tối ưu ở pH từ 5-7 và phù hợp với phương trình Freundlich. (Dai, Zhang and Zhang, 2016; Davila-Guzman *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2018b; Chwastowski, Bradlo and Żukowski, 2020; Sukhbaatar, Yoo and Lim, 2021)

Chương 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN LIỆU

Bã cà phê được lấy tại các cửa hàng kinh doanh cà phê Espresso chủ yếu chính là Robusta (70%) và Arabica (30%).



Hình 2.1. Bã cà phê

2.2. DỤNG CỤ

- Cốc 100mL, 250 mL, 500 mL và 1 L
- Đũa thủy tinh
- Bóp cao su
- Erlen 250 mL
- Ống đong
- Giấy lọc định tính
- Ống ly tâm 15 mL và 50 mL
- Bình tia
- Curvet thủy tinh

2.3. THIẾT BỊ

- UV-VIS LABOMED S2602 và UV-VIS SHIMADZU
- Bếp khuấy từ
- Máy sấy đối lưu
- Máy đo pH
- Bể rửa siêu âm
- Máy ly tâm

2.4. HÓA CHẤT

- Nước cất
- Ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 99.5%
- Ammonium metavanadate NH_4VO_3 : 99.5%
- Acid clohydric HCl: 37%
- Kali đihydrophosphat KH_2PO_4
- Acid Sulfuric H_2SO_4 : 98%
- Potassium antinonyl tartrate $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$: 99%
- Acid Ascorbic $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$: 99%
- Natri hydroxit: NaOH
- Kali sunfat: K_2SO_4
- Natri clorua: NaCl
- Natri hydrocacbonat: NaHCO_3
- Zirconium

2.5. CHUẨN BỊ MỘT SỐ DUNG DỊCH

Tác chất (Vanadate-molybdate)

- Dung dịch A: Hòa tan 25g Amonium molybdate với 300mL nước cất vào cốc 500mL, lắc đều.
- Dung dịch B: Hòa tan 1.25g NH_4VO_3 bằng 300mL nước cất, gia nhiệt đồng thời khuấy tan hoàn toàn. Làm mát và thêm 330mL HCl 37%. Để về nhiệt độ phòng, đổ A vào dung dịch B, khuấy đến tan sau đó đổ sang cốc 1L và đong nước cất đến vạch.

Tác chất (Molybdat / Acid ascorbic)

- Hòa tan 2g Amonium molybdate với nước cất đến 50mL. Bảo quản trong chai thủy tinh đầy nắp kín.
- Pha loãng 7mL Acid H_2SO_4 đặc với nước cất để thể tích đạt 50mL.
- Hòa tan 0.1414g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ với nước cất đến 50mL. Bảo quản trong chai thủy tinh đầy nắp kín.
- Hòa tan 0.88g $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ với nước cất đến 50 mL. Dung dịch ổn định khoảng 1 tuần tại 4°C.

Chất chuẩn

- Dung dịch chuẩn P 1000 ppm: Cân 0.2195g KH_2PO_4 vào cốc sau đó đong nước cất đến 50mL, ghi lại thể tích chính xác khối lượng cân (bao gồm khối lượng

KH_2PO_4 và nước). Tính hàm lượng $\text{P}_{1000} = \frac{m \cdot M_2}{M_1} * 10^6$

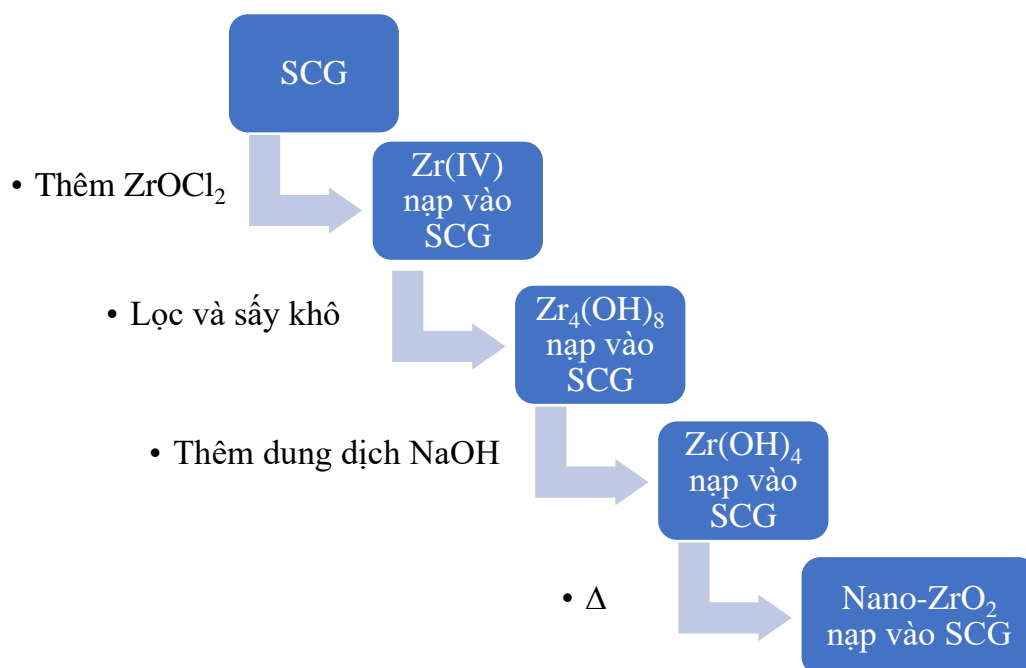
➤ Trong đó

- ❖ m: khối lượng KH_2PO_4 cân được.
- ❖ M_1 : phân tử khối của KH_2PO_4 .
- ❖ M_2 : phân tử khối của P.
- ❖ V: khối lượng dung dịch

- Dung dịch chuẩn trung gian 50 ppm và 2.5 ppm: hút 2.5 mL và 0.125 mL chuẩn P_{1000} vào cốc thủy tinh (ghi lại khối lượng chính xác), thêm từ từ nước cất đến $\approx 50\text{g}$.

2.6. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.6.1. Quy trình tổng hợp vật liệu



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu từ SCG

2.6.2. Đường chuẩn làm việc

Đường chuẩn nồng độ cao

➤ Dãy chuẩn làm việc nồng độ cao của Phosphate 1, 2, 4, 6, 8, 12, 15 ppm: hút 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4, 3.0 mL dung dịch chuẩn trung gian P_{50} vào ống ly tâm 15 mL. Thêm 2 mL tác chất sau đó đong nước cất $\approx 10\text{g}$. Chuẩn bị mẫu Blank tương tự

nhưng không thêm dd chuẩn trung gian. Để yên trong khoảng 5-10 phút, dung dịch trong các ống ly tâm sẽ chuyển từ màu trắng sang màu xanh dương đậm theo thứ tự nồng độ tăng dần → Đo máy UV-VIS LABOMED S2602 ở bước sóng 400 nm.

Đường chuẩn nồng độ thấp

➤ Dãy chuẩn làm việc nồng độ cao của Phosphate 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 ppm: hút 0.6, 1.2, 2.0, 2.8, 4.0, 6.0 mL dung dịch chuẩn trung gian P_{2.5} vào ống ly tâm 15 mL. Thêm 1.5 mL tác chất sau đó đong nước cất ≈10g. Chuẩn bị mẫu Blank tương tự nhưng không thêm dd chuẩn trung gian. Để yên trong khoảng 5-10 phút, dung dịch trong các ống ly tâm sẽ chuyển từ màu trắng sang màu vàng đậm theo thứ tự nồng độ tăng dần → Đo máy UV-VIS LABOMED S2602 ở bước sóng 880nm.

❖ Lưu ý: Đường chuẩn phải có hệ số tuyến tính $R \geq 0.995$ ($R_2 \geq 0.990$).

2.6.3. Xác định dung lượng và hiệu suất hấp phụ

Được xác định qua công thức:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V$$

$$H = \frac{C_o C_e}{C_o} \times 100$$

Trong đó:

q_e : dung lượng hấp phụ (mg/g);

C_o : nồng độ đầu (ppm);

C_e : nồng độ cân bằng (ppm);

V : thể tích dung dịch (mL);

m : khối lượng vật liệu (g);

H : hiệu suất hấp phụ (%).

2.7. XÁC ĐỊNH PH_{pzc}

0.1g vật liệu mSCG được thêm vào 10 cốc, dùng dung dịch NaCl 0.01M thay cho nước cất và điều chỉnh pH bằng HCl 1M và NaOH 0.1M với các giá trị pH_i khác nhau từ 2-10 và đong nước cất đến 50mL. mSCG được ngâm trong 48h sau đó đo lại ta được pH_f. (Al-Maliky, Gzar and Al-Azawy, 2021)

2.7.1. Quy trình hấp phụ Phosphate với mSCG

Cân chính xác 0.1g vật liệu SCG biến tính vào cốc 250 mL, cho dd KH₂PO₄ vào cốc theo nồng độ khảo sát, thêm nước cất từ từ và đồng thời điều chỉnh pH đến 50mL.

Khuấy trên bếp từ với 150 phút, sau đó đem ly tâm. Lượng Phosphate còn lại được xác định bằng phương pháp UV-VIS. Được thể hiện ở Hình 2.3

Xác định mô hình đẳng nhiệt

- Mô hình Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m * K} + \frac{C_e}{q_m}$$

Trong đó:

- q_m là số mg lớn nhất của chất bị hấp phụ trên 1g vật liệu hấp phụ, sắp xếp các phân tử thành một đơn lớp;

- C_e là nồng độ cân bằng (ppm);

- K là hằng số.

- Mô hình Freundlich

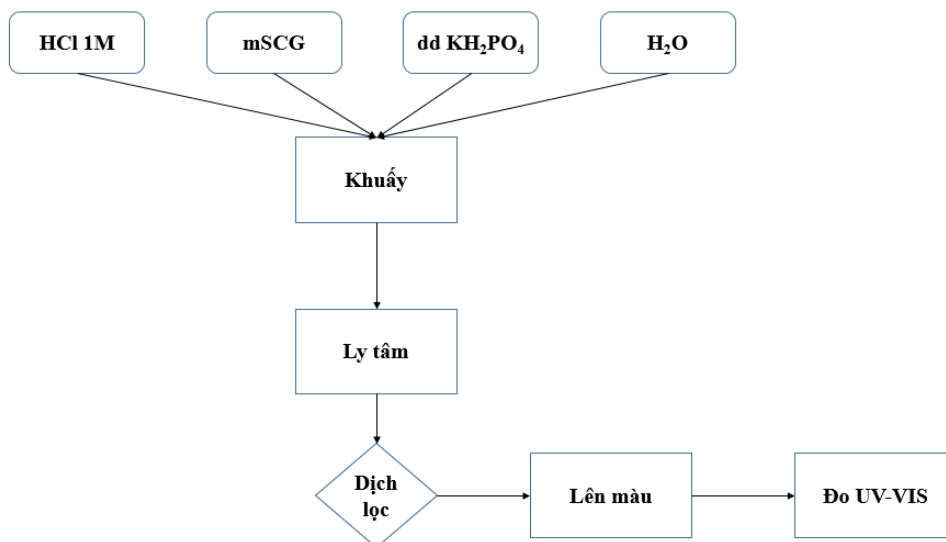
$$\log q = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

Trong đó:

- q là số mg của chất bị hấp phụ trên 1g chất hấp phụ;

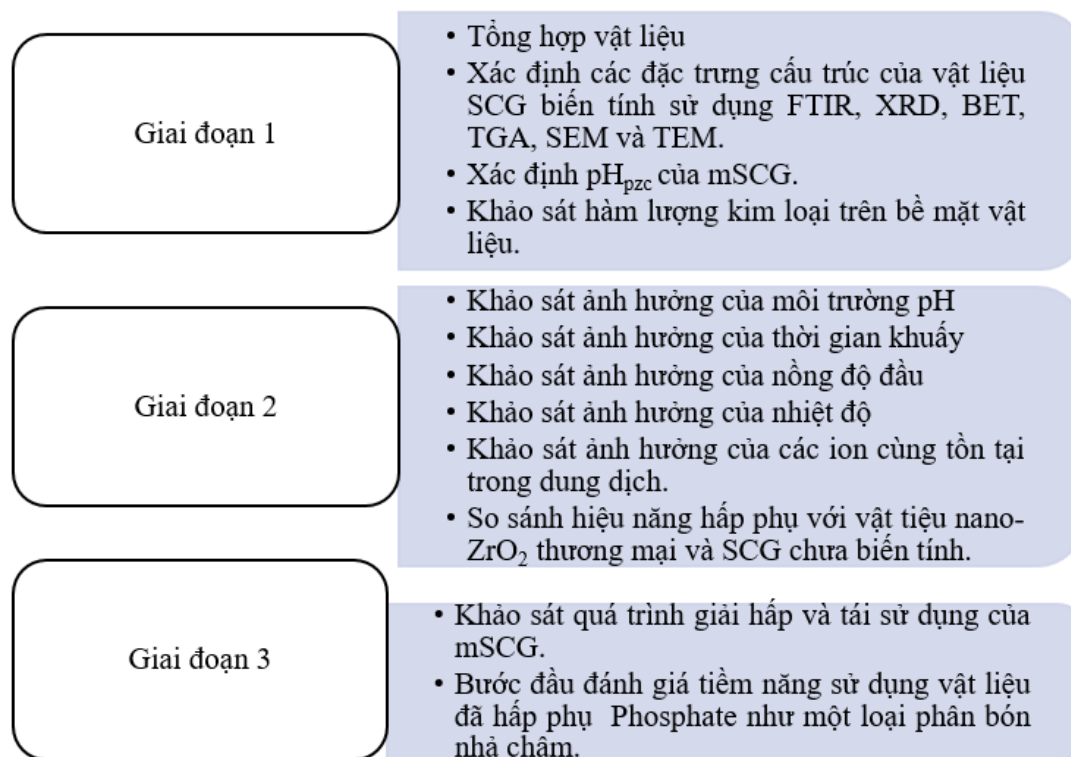
- C_e là nồng độ cân bằng (ppm);

- K và n là hằng số.



Hình 2.3. Quá trình hấp phụ Phosphate của mSCG

2.8. SƠ ĐỒ NGHIÊN CỨU



Hình 2.4. Sơ đồ nghiên cứu

2.9. BỐ TRÍ SẮP XẾP THÍ NGHIỆM

Bảng 2.1. Các yếu tố được khảo sát

Yếu tố	Thông số	Thông số khảo sát
pH	Vật liệu: 0.1g	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
	Nồng độ: 10 ppm	
	Thể tích: 50 mL	
	Nhiệt độ: 30°C	
	Thời gian: 1h30	
Thời gian khuấy (phút)	Vật liệu: 0.1g	5, 10, 30, 60, 90, 150, 180,
	Nồng độ: 10 ppm và 30 ppm	240, 300, 360
	Thể tích: 50 mL	
	Nhiệt độ: 30°C	
	pH: 2	
Nồng độ đầu (ppm)	Vật liệu: 0.1g	10, 20, 30, 40, 50, 70, 90,
	Thời gian: 150 phút	110, 130, 150

	Thể tích: 50 mL	
	Nhiệt độ: 30°C	
	pH: 2	
Nồng độ đầu với nhiệt độ khác nhau	Vật liệu: 0.1g	10, 20, 30, 40, 50, 70, 90,
	Thể tích: 50 mL	110, 130, 150 tại 35°C, 50°C,
	Thời gian: 150 phút	65°C
	pH: 2	
Ảnh hưởng cạnh tranh các ion	Vật liệu: 0.1g	Nồng độ 100 mmol/L với
	Nồng độ: 30 ppm	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻
	Thể tích: 50 mL	
	Nhiệt độ: 30°C	
	Thời gian: 150 phút	
	pH: 2	

pH: Cân 0.1g SCG biến tính vào cốc, dùng micropipet rút 0.5mL dd KH₂PO₄ và thêm nước cất đến 50mL (dùng 1M HCl và 0.1M NaOH) để điều chỉnh pH theo thông số khảo sát. Đặt cốc trên bếp khuấy từ và khuấy 1h30p sau đó đem lên màu và dựng đường chuẩn ở nồng độ thấp. Để yên 5-10p sau đó đem đo máy UV-VIS.

Thời gian khuấy: Cân 0.1g vật liệu vào cốc, dùng micropipette thêm 0.5 và 1.5mL dung dịch KH₂PO₄, thêm nước cất tới 50mL đồng thời điều chỉnh pH = 2 với HCl 1M sau đó khảo sát các thông số thời gian khuấy và sau cùng đem ly tâm và lên màu với đường chuẩn nồng độ thấp. Để yên 5-10p sau đó đem đo máy UV-VIS.

Nồng độ đầu: Cân 0.1g vật liệu vào cốc sau đó thêm lần lượt dd KH₂PO₄ theo thông số khảo sát sau đó chỉnh pH về 2 với HCl 1M, đong nước cất đến 50mL, khuấy trong vòng 1h30p sau đó ly tâm và lên màu với đường chuẩn nồng độ cao và thấp, Để yên 5-10p sau đó đem đo máy UV-VIS.

Nồng độ đầu tại nhiệt độ khác nhau: Cân 0.1g vật liệu vào cốc sau đó thêm dd KH₂PO₄ theo thông số khảo sát và đặt trên bếp khuấy từ gia nhiệt và khảo sát các thông số về nhiệt độ, chỉnh pH về 2 bằng HCl 1M và đong nước cất đến 50mL. Khuấy trong 1h30p sau đó ly tâm và lên màu với đường chuẩn nồng độ cao và thấp. Để yên 5-10p sau đó đem đo máy UV-VIS.

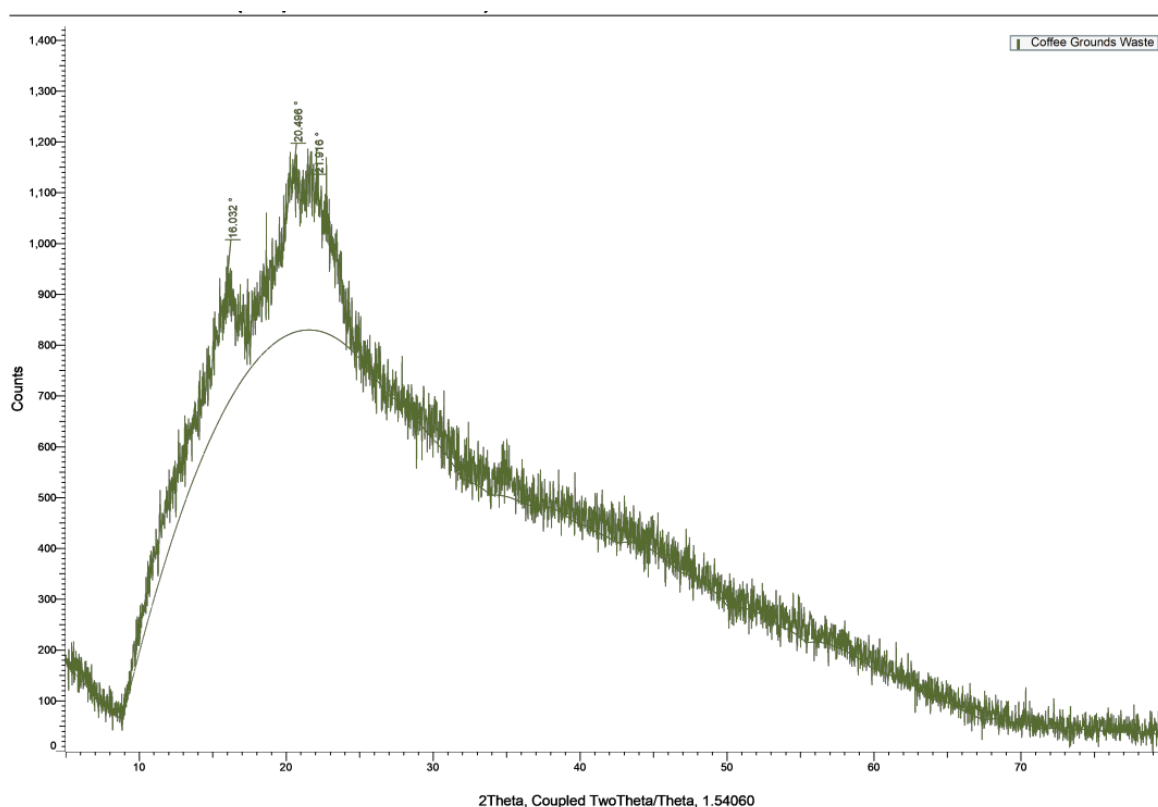
Ảnh hưởng của các ion: Cân 0.1g mSCG vào cốc, thêm 1.5mL dung dịch KH_2PO_4 , chỉnh pH về 2 bằng HCl 1M và thêm các dung dịch ion Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- với nồng độ 100 nmol/L. Thêm nước cất đến 50mL và khuấy tại 1h30 phút tại nhiệt độ phòng. Ly tâm và lên màu với đường chuẩn nồng độ thấp, Để yên 5-10p và được đo máy UV-VIS.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

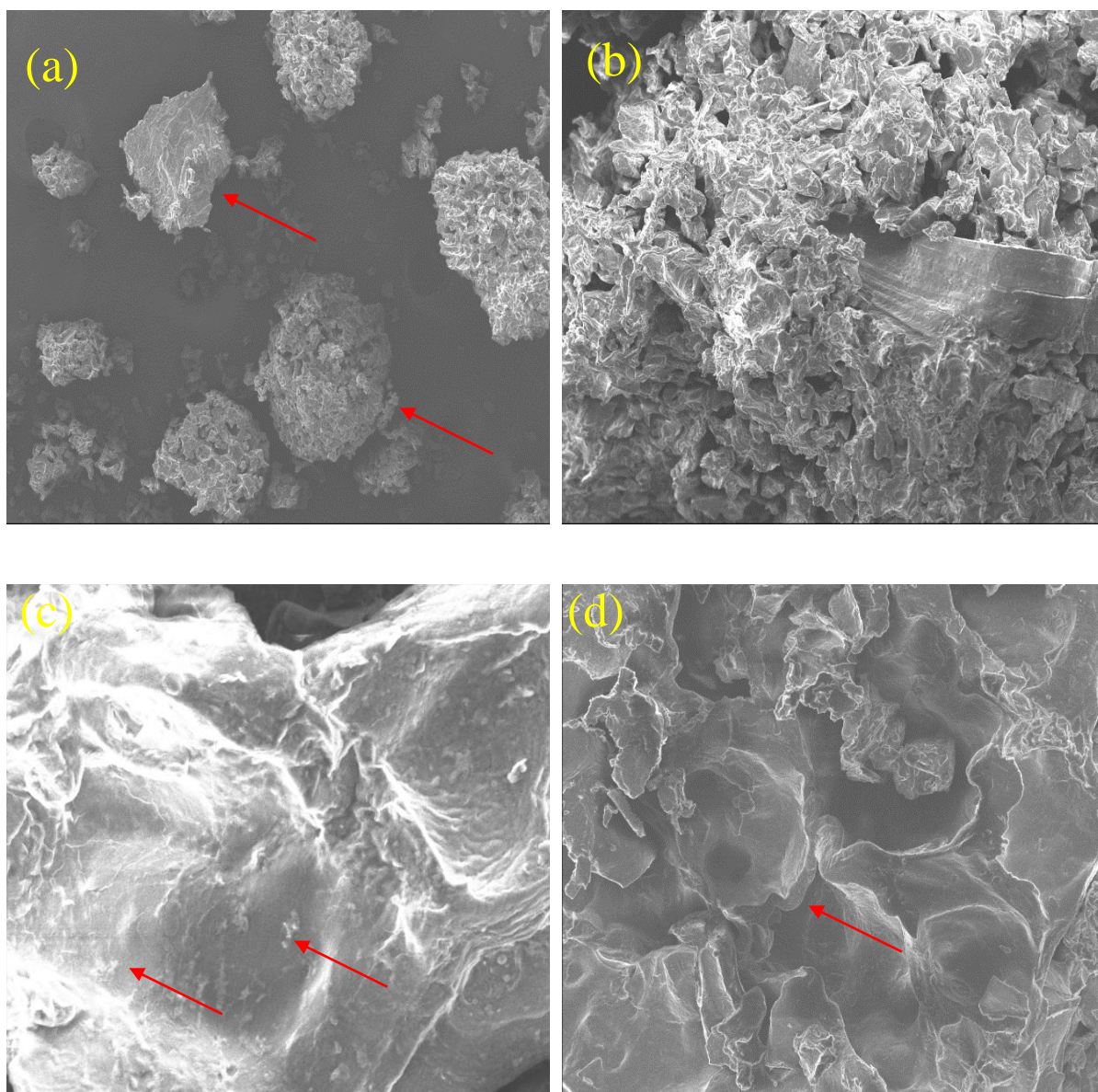
3.1. PHÂN TÍCH CÁC ĐẶC TÍNH CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU ZrO_2 -mSCG

Vật liệu mSCG được phân tích XRD (Hình 3.1) và hình SEM (Hình 3.2) xác định được rằng mSCG ở dạng vô định hình do không có mũi nhiều xạ và Hình 3.2. a, b. Hình thái và thành phần trên bề mặt mSCG được quan sát tại Hình 3.2.c, d, tại đó nano- ZrO_2 bám vào bề mặt của vật liệu khi phóng to lên 1000 lần. Bên cạnh đó tại Hình 3.5, hình chụp TEM tại các thang đo khác nhau của SCG biến tính với nano- ZrO_2 .

Diện tích bề mặt BET được xác định thông qua quá trình hấp phụ-giải hấp N_2 đẳng nhiệt tại (Bảng 3.1) tại đó nano- ZrO_2 khi được phân tán vào vật liệu SCG không làm tăng diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp bị che phủ bởi các nano- ZrO_2 từ 0.032 xuống 0.018 cm^3/g . (Zhang *et al.*, 2009, Liu *et al.*, 2008; Zong *et al.*, 2013)



Hình 3.1. XRD của vật liệu mSCG



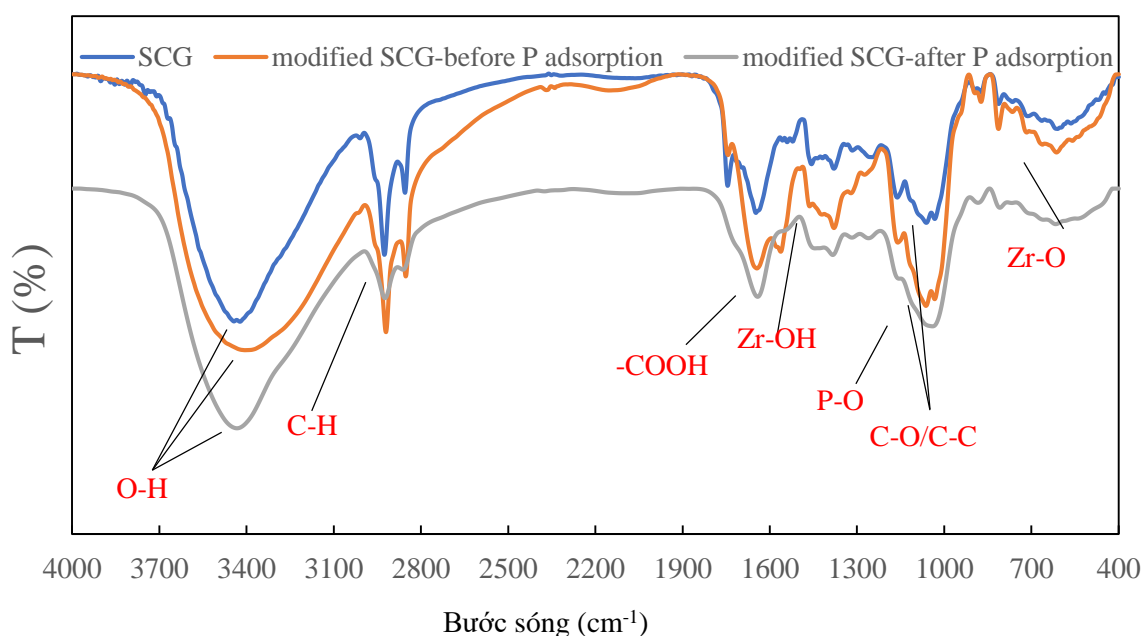
Hình 3.2. Hình ảnh vật liệu mSCG qua mô hình SEM.

Bảng 3.1. Kết quả đo diện tích bề mặt, thể tích và đường kính lỗ xốp của vật liệu SCG và SCG có tích hợp nano-ZrO₂

Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Đường kính lỗ xốp (Å)
SCG	25.158	0.032	27.763
mSCG	6.151	0.018	34.821

Bước sóng 3600-3300 cm^{-1} : tại 3 mẫu xuất hiện liên kết O-H stretch (intermolecular hydrogen bonding). Khoảng 3000 – 2800 cm^{-1} là liên kết C-H của alkane, tại khoảng 1600-1800 cm^{-1} : xuất hiện nhiều mũi với độ rộng trung bình (trong một số bài báo cho biết trong khoảng này có sự xuất hiện của các hợp chất aromatic acids (1700-1680 cm^{-1}), aliphatic acids (1714 – 1705 cm^{-1}), ketones (1725 – 1705 cm^{-1}), aldehydes (1739 – 1724 cm^{-1}), aliphatic esters (1755 – 1740 cm^{-1}), vinyl ester và lactones (1780 – 1762 cm^{-1}). (Lyman *et al.*, 2003; Rattanapan, Srikrum and Kongsune, 2017)

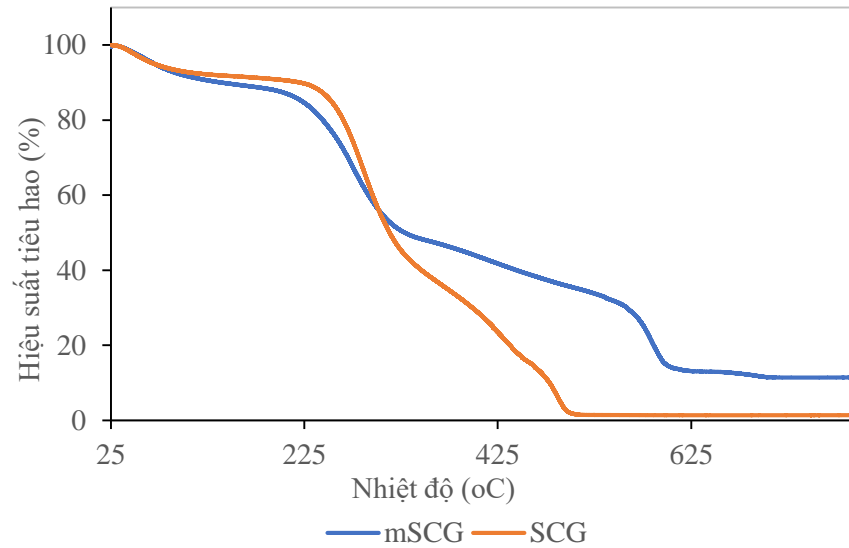
Tại khoảng 1650 – 1600 cm^{-1} : Phổ FTIR của mSCG xuất hiện cặp mũi đặc trưng của nhóm chức carboxylate đối xứng (1645 cm^{-1}) và bất đối xứng (1562 cm^{-1}), có thể minh chứng khả năng tương tác của các nhóm chức này với bề mặt nano-ZrO₂. Phổ FTIR của mSCG sau khi hấp phụ Phosphate chỉ còn một khoảng mũi rộng tại 1641 cm^{-1} , có thể đại diện cho nhóm chức (-COOH). Tại khoảng 1600 - 1540 cm^{-1} : sau khi biến tính là liên kết Zr-OH⁴¹. Tại vùng khoảng 1400 cm^{-1} : Tại khoảng 1200-1000 cm^{-1} : P-O stretch (Luo *et al.*, 2017) (1039 cm^{-1}) (cho thấy được trong mẫu mSCG sau khi hấp phụ có liên kết Phosphate) còn các mũi hấp thụ trong 2 mẫu còn lại có thể là tín hiệu của liên kết C-O/C-C. Sau khi biến tính thì -. (Xiong *et al.*, 2017)



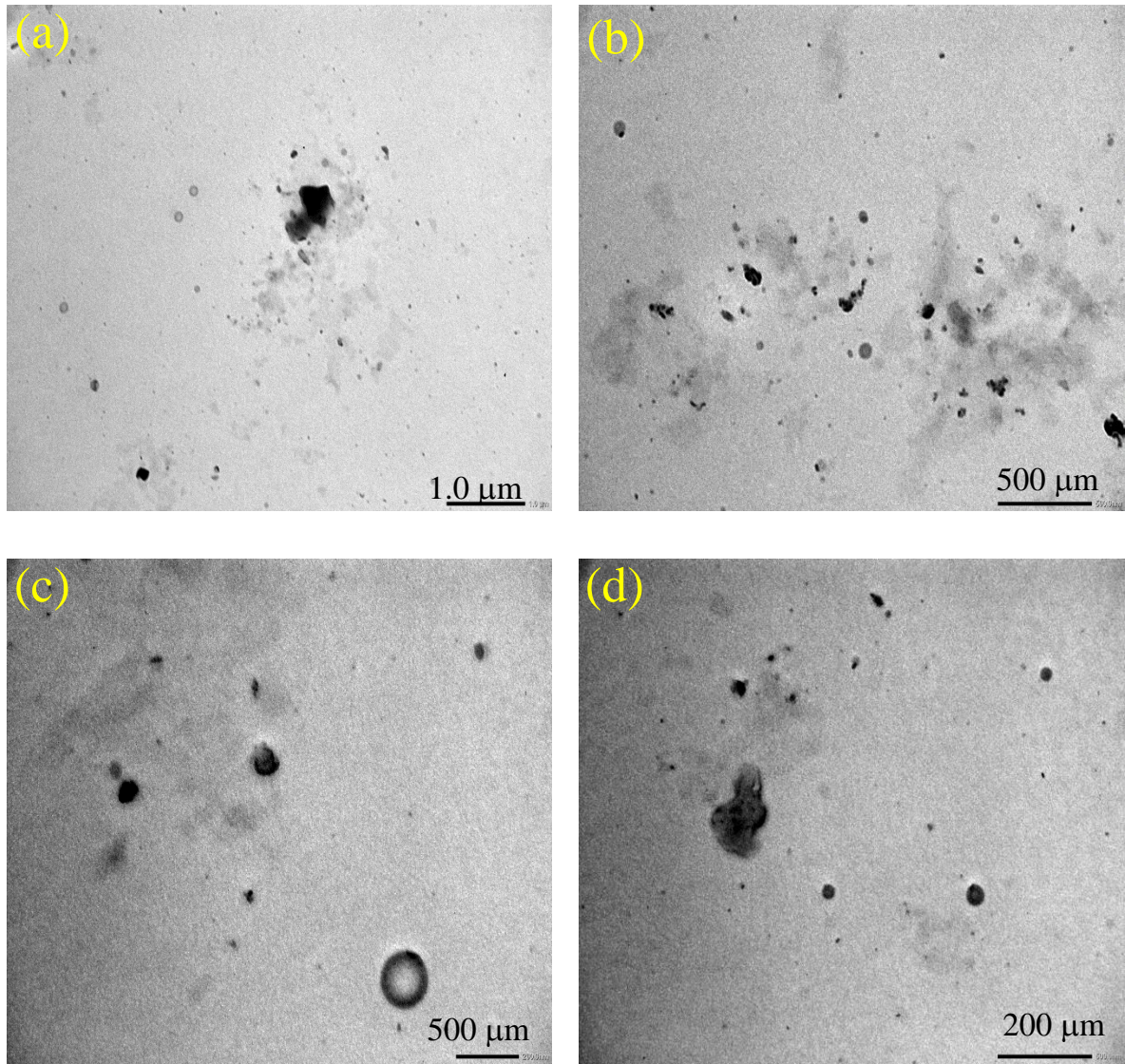
Hình 3.3. Phổ FTIR tại 3 mẫu (SCG thô, mSCG trước và sau khi hấp phụ Phosphate).

Phương pháp TGA: cho thấy khi gia tăng nhiệt từ 25°C – 725°C khối lượng của mSCG còn lại khi gia tăng đến >725°C cao hơn so với Raw-SCG. Tại mẫu mSCG có 2 điểm “nghỉ” tại khoảng 225°C-325°C và 570°C-625°C thấy rằng tại khoảng đầu tiên là

việc loại bỏ Phosphate ra khỏi bề mặt, sau đó tại mẫu mSCG và SCG được loại các hợp chất khác có trong bã cà phê. Tại khoảng nhiệt độ $>600^{\circ}\text{C}$ mẫu SCG bị giảm khối lượng đến 0% và ngược lại lúc này mẫu mSCG còn lại khoảng ~18% không bị đốt cháy hoàn toàn là do có nano-ZrO₂. Qua đây có thể chứng minh được trong mSCG có nano-ZrO₂.



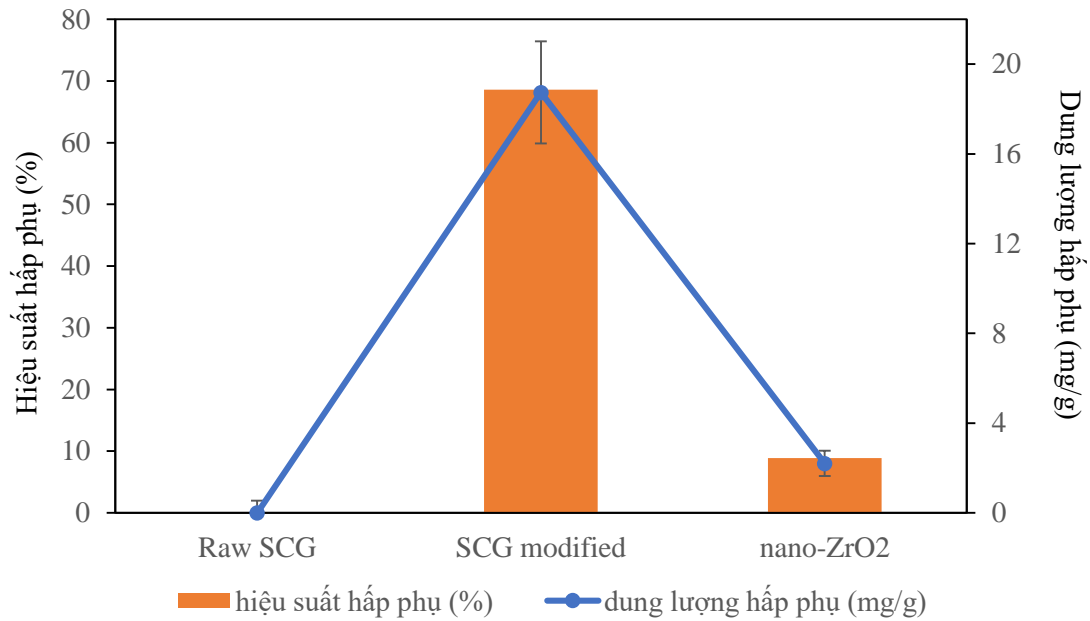
Hình 3.4. Kết quả phương pháp nhiệt trọng lượng của mSCG và SCG



Hình 3.5. Hình chụp TEM của mSCG tại các thang đo khác nhau

3.2. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE CỦA VẬT LIỆU mSCG

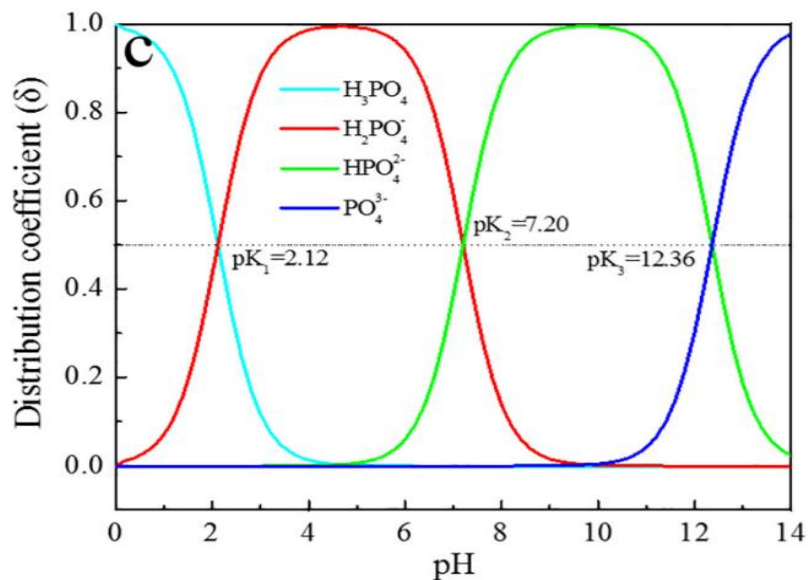
Dựa vào hình dưới đây mSCG hấp phụ Phosphate tốt hơn so với Raw SCG và nano-ZrO₂. Dung lượng hấp phụ của SCG biến tính đạt 18.7mg/g so với Raw SCG là 0mg/g và nano-ZrO₂ là 2.2mg/g. Tại điều kiện t pH 2-3, thời gian khuấy 150 phút và 0.1g mSCG tại 30°C. Qua đó có thể nhận định được SCG chưa biến tính không hấp phụ được Phosphate và SCG sau khi biến tính với nano-ZrO₂, khả năng hấp phụ vượt trội hơn nano-ZrO₂ thương mại tương ứng với % hấp phụ là 68.6% và 8.9%.



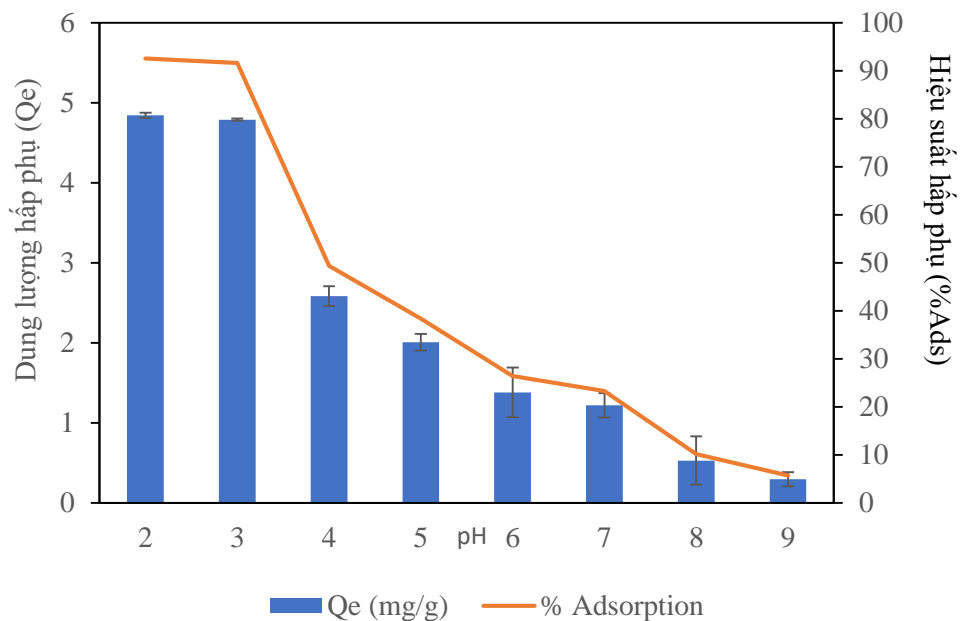
Hình 3.6. Khả năng hấp phụ tại ba vật liệu khác nhau

3.3. ẢNH HƯỞNG TỪ MÔI TRƯỜNG pH ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE

Khả năng hấp phụ của mSCG với Phosphate trong dung dịch có môi trường pH từ 2 -9 ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của mSCG. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành khảo sát tại pH 2 đạt % hấp phụ tối ưu là 92.5% và $q = 4.84$ mg/g và ngược lại dung lượng hấp phụ và % hấp phụ lần lượt đạt 0.29 mg/g và 5.73% khi tăng pH ~9 (với điều kiện 0.1g mSCG, tại nồng độ 10 ppm, pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 1M và NaOH 0.1M). Điều này có thể giải thích rằng Zirconia là oxit lưỡng tính, tại đó sự hấp phụ các cation khi $pH > pH_{pzc}$ ($Zr - O^-$) và ngược lại khi hấp phụ các anion thì $pH < pH_{pzc}$ ($Zr - OH^{2+}$) được ưa chuộng hơn (pH_{pzc} của mSCG là khoảng 8.2). Khi thay đổi pH khác nhau thì anion Phosphate cũng thay đổi như Hình 3.6. Bên cạnh đó, Phosphate còn có khả năng tạo liên kết phức nội cầu (inner complexation) (Rodrigues *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2022; Trieu, Nguyen and Bui, 2022)



Hình 3.7. Dạng tồn tại của Phosphate thay đổi theo môi trường pH (Zhang et al., 2019; Aryal et al., 2020)

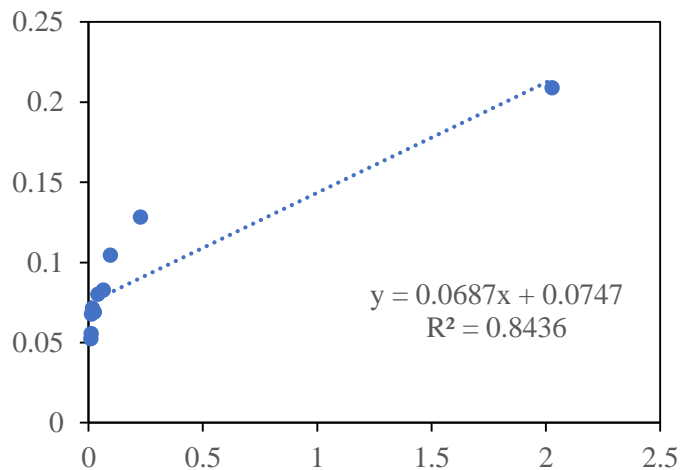


Hình 3.8. Ảnh hưởng của môi trường pH lên khả năng hấp phụ Phosphate

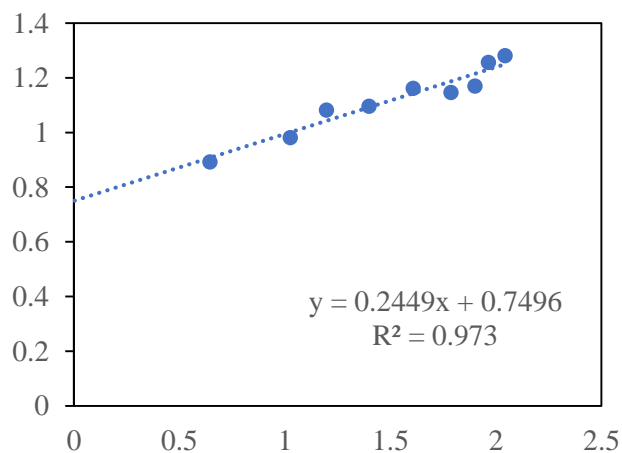
3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ PHOSPHATE BAN ĐẦU TRONG DUNG DỊCH – CÂN BẰNG HẤP PHỤ

Việc ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến quá trình hấp phụ được mô tả ở Hình 3.10 rõ ràng thấy rằng dung lượng hấp phụ tăng dần khi tăng nồng độ Phosphate ban đầu đến 150 ppm với điều kiện (pH = 2 và thời gian khuấy 150 phút). Tăng dần dung lượng hấp phụ của mSCG khi tăng nồng độ đầu của Phosphate từ 4.78 mg/g đối với 10 ppm đến 19.09 mg/g đối với 150 ppm nhưng % hấp phụ lại giảm dần từ 95.14% đến

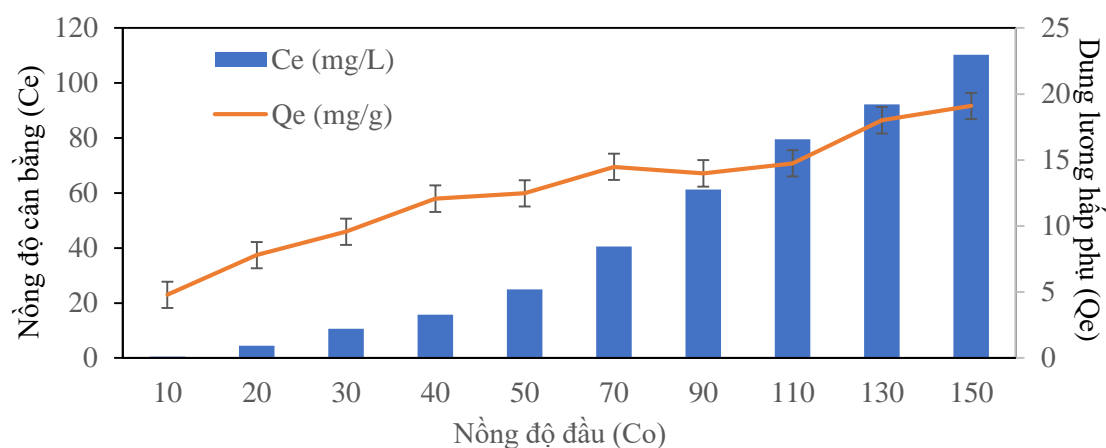
25.7%. Dựa vào mô hình đẳng nhiệt, mô hình Langmuir chỉ ra sự bao phủ đơn lớp của Phosphate trên bề mặt vật liệu là đồng nhất và ngược lại mô hình Freundlich dựa trên tính không đồng đều của mSCG và che phủ nhiều lớp của Phosphate. Có thể nhận định rằng mô hình Freundlich phù hợp hơn mô hình Langmuir ($R^2_{\text{Langmuir}} < R^2_{\text{Freundlich}}$) và các thông số của hai mô hình được trình ở Bảng 3.2.



Hình 3.9. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir



Hình 3.10. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich



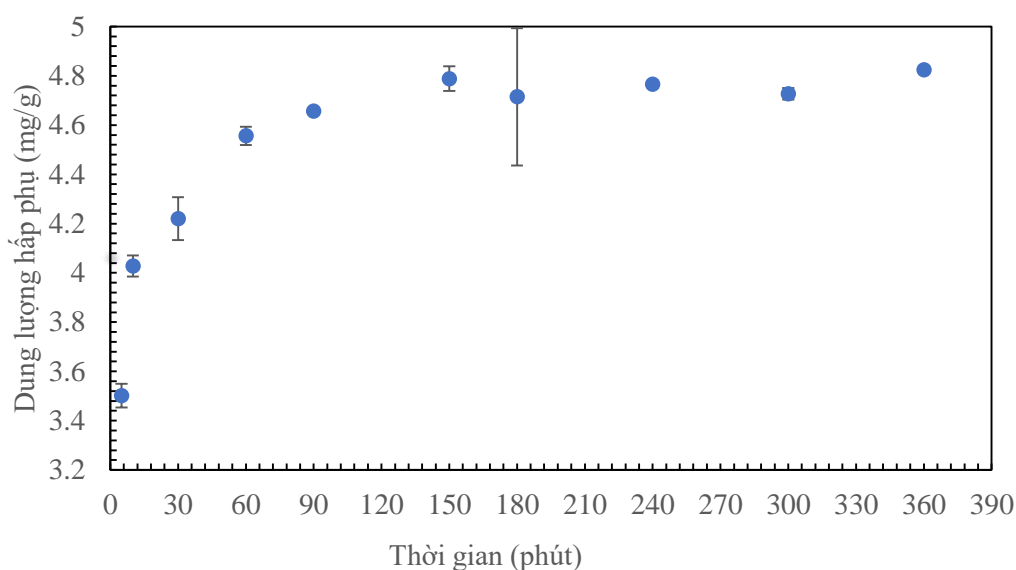
Hình 3.11. Ảnh hưởng khả năng hấp phụ của mSCG nồng độ đầu (Co) thay đổi

Bảng 3.2. Thông số mô hình cân bằng hấp phụ của mSCG

Mô hình	Langmuir			Freundlich		
Thông số	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F ((mg/g)/(mg/L) ^{1/n})	$\frac{1}{n}$	R^2
	0.58	15.10	0.66	5.54	0.25	0.95

3.5. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN KHUẤY TRỘN – ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ

Việc khảo sát thời gian hấp phụ để thấy được khả năng hấp phụ của vật liệu tại các điều kiện (pH 2-2.2, nồng độ đầu là 10 ppm và 0.1 g mSCG, 50 mL dung dịch). Khi tăng thời gian hấp phụ từ 5 phút - 360 phút dung lượng hấp phụ thay đổi từ 3.50 mg/g đến 4.82 mg/g và % hấp phụ tăng từ 70.38% - 98.48%. Tại khoảng thời gian dài hơn 150 phút, dung lượng hấp phụ đạt cân bằng, cụ thể 150 phút ($q_e = 4.78\text{mg/g}$), 180 phút ($q_e = 4.71\text{mg/g}$), 240 phút ($q_e = 4.76\text{mg/g}$), và 300 phút ($q_e = 4.72\text{mg/g}$). Dựa vào Bảng 3.3 cho thấy mô hình động học bậc hai dựa theo phương trình phi tuyến tính phù hợp hơn và hệ số R^2 của mô hình động học bậc hai gần bằng 1 hơn so với mô hình động học bậc một. Vì vậy, giữa Phosphate và bề mặt mSCG là giai đoạn kiểm soát tốc độ trong quá trình hấp phụ.



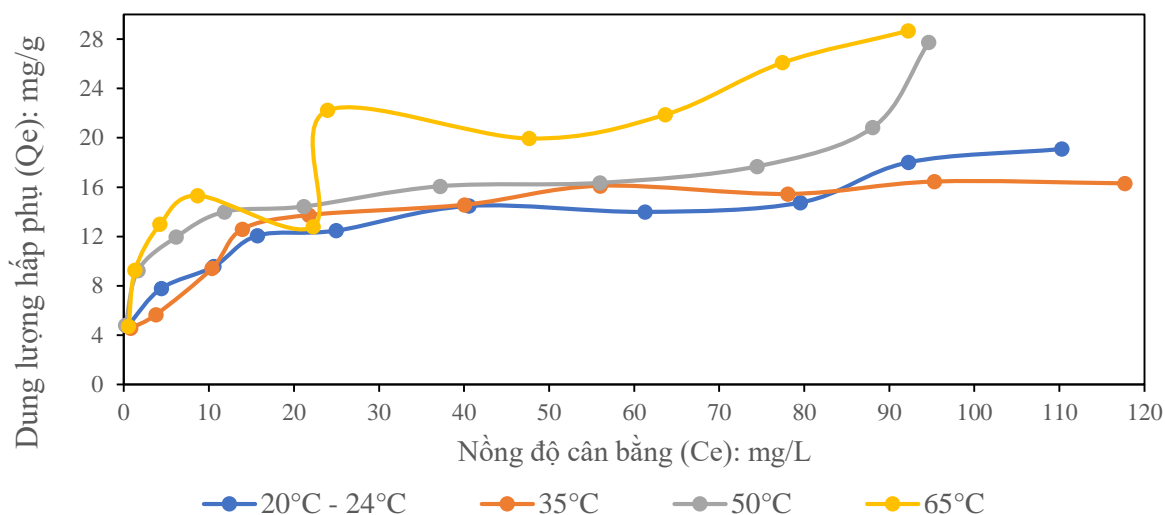
Hình 3.12. Khả năng hấp phụ của mSCG khi thời gian khuấy thay đổi

Bảng 3.3. Mô hình động học bậc một và bậc hai

Mô hình động học	Mô hình bậc 1	Mô hình bậc 2
Tuyến tính	$R^2 = 0.97, k_1 = 0.06$ (1/min)	$R^2 = 0.97, k_2 = 0.05$ (g/(mg·min))
Phi tuyến tính	$R^2 = 0.99, k_1 = 0.19$ (1/min)	$R^2 = 0.99, k_2 = 0.03$ (g/(mg·min))

3.6. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ - NHIỆT ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ

Ảnh hưởng các nồng độ đầu (10 – 150 ppm) tại nhiệt độ khác nhau (20-24°C, 35°C, 50°C, 65°C) với (thời gian 150 phút, pH= 2-2.2, $C_o = 10$ mg/L, khối lượng vật liệu/ thể tích 0.1 g/50 mL). Khả năng hấp phụ của mSCG về dung lượng hấp phụ và % hấp phụ thay đổi khi nhiệt độ tăng dần trong quá trình hấp phụ. Tại 20°C-24°C đạt 4.78 mg/g – 19.09 mg/g, 35°C đạt 4.56 mg/g – 16.29 mg/g, 50°C đạt 4.81 mg/g – 27.75mg/g, 65°C đạt 4.72mg/g – 28.67mg/g tại các nồng độ ban đầu khác nhau (10 – 150 ppm). Sự hấp phụ Phosphate của mSCG và các thông số nhiệt động lực học được liệt kê ở Bảng 3.3. Ở các nhiệt độ khác nhau ($\Delta G^0 < 0$) khi nhiệt độ tăng dần và ngược lại giá trị $\Delta S^0 = 38.45 (> 0)$. Đây là quá trình tự phát và thuận lợi. Là phản ứng thu nhiệt ($\Delta H^0 = 5.98 > 0$). (Huang *et al.*, 2015)

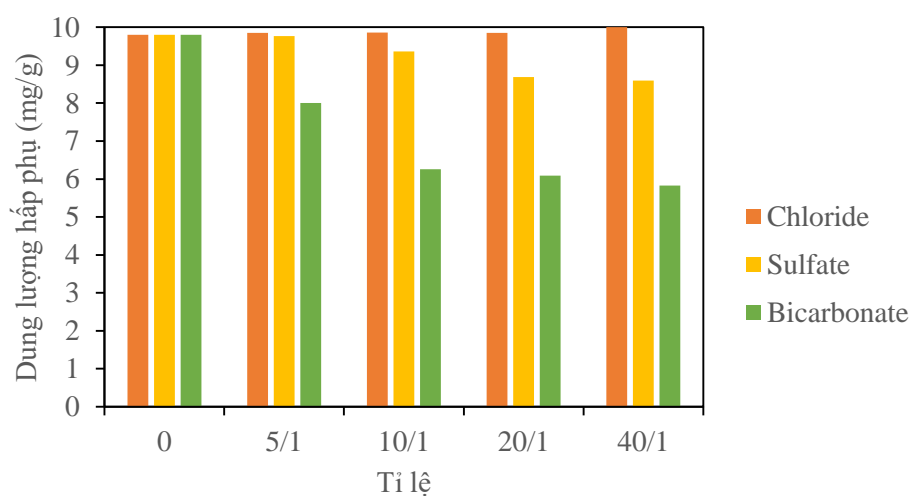


Hình 3.13. Ảnh hưởng về nồng độ đầu khi thay đổi nhiệt độ

Bảng 3.4. Các thông số nhiệt động cho quá trình hấp phụ Phosphate trên mSCG

Nhiệt độ (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
20 - 24	-5.54		
30	-4.46		
50	-8.59	5.98	38.45
65	-6.00		

3.7. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ION CẠNH TRANH

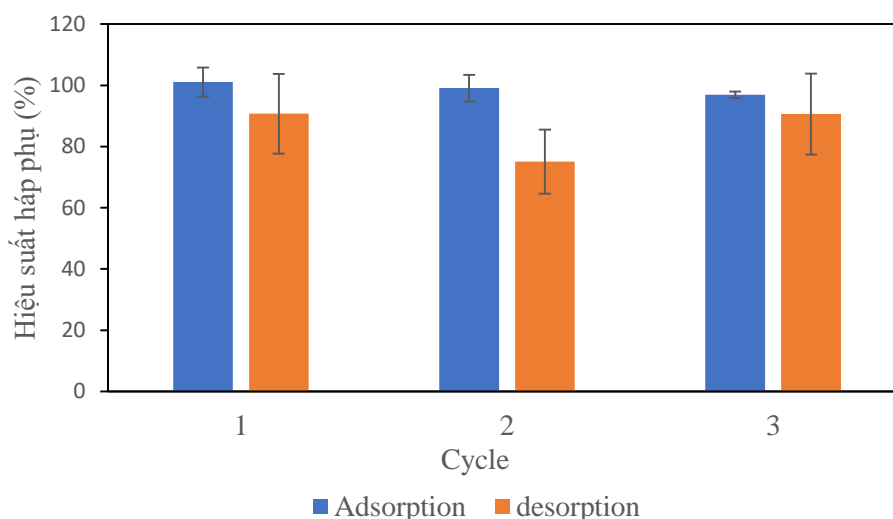


Hình 3.14. Ảnh hưởng cạnh tranh các ion lên khả năng hấp phụ của mSCG

Việc ảnh hưởng từ các ion Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- với tỉ lệ tăng dần (5:1, 10:1, 20:1, 40:1): tại mẫu không có các ion đạt 9.8 mg/g, ion Cl^- hoàn toàn không ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của mSCG, ion SO_4^{2-} khi tăng dần nồng độ đến tỉ lệ 40:1 đạt giá trị hấp phụ là 8.59 mg/g. Ion HCO_3^- ảnh hưởng lớn đến hiệu năng hấp phụ của mSCG, đạt 5.8 mg/g về giá trị hấp phụ. Việc hấp phụ Phosphate của vật liệu mSCG bị ảnh hưởng từ các ion hóa trị hai và không bị ảnh hưởng từ ion hóa trị một.

3.8. KHẢ NĂNG TÁI SỬ DỤNG CỦA mSCG







Khả năng tái sử dụng mSCG trong chu trình hấp phụ - giải phóng Phosphate là tối ưu khi lặp lại 3 giai đoạn, không thay đổi đáng kể về dung lượng hấp phụ cũng như hiệu suất hấp phụ của chúng (Cycle 1: 4.44 mg/g – 100%, Cycle 2: 4.91 mg/g – 99.09%, Cycle 3: 4.31 mg/g – 96.93%). Từ đó SCG là một vật liệu tiềm năng (Vật liệu xanh) trong việc hấp phụ Phosphate cũng như bước đệm cho việc phát triển làm phân bón thay thế cho các loại phân hóa học trên thị trường.

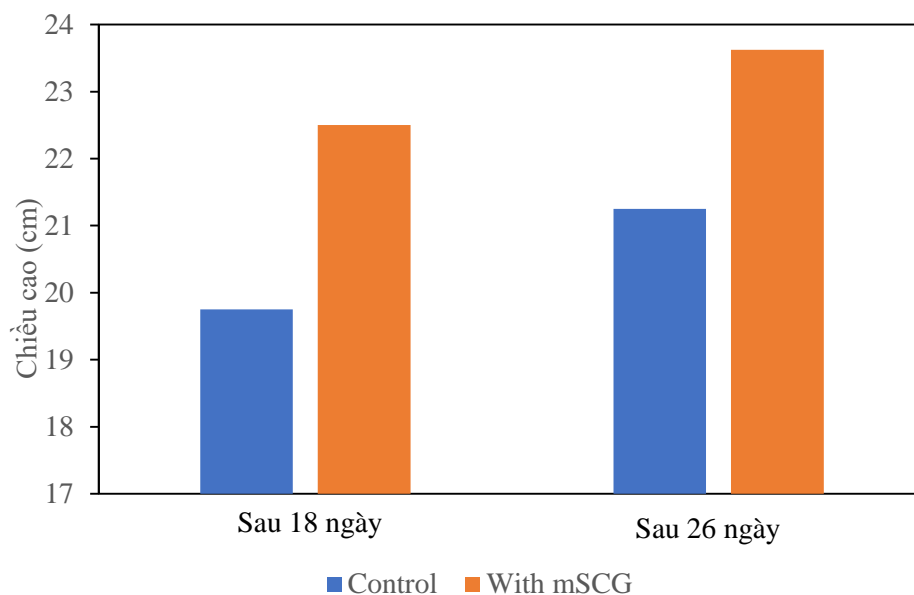


Hình 3.15. Khả năng tái sử dụng của Mscg

3.9. BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ TIỀM NĂNG SỬ DỤNG VẬT LIỆU ĐÃ HẤP PHỤ PHOSPHATE NHƯ MỘT LOẠI PHÂN BÓN NHẢ CHẬM

Bảng 3.5. Sự thay đổi của hạt đậu đỗ khi không có mSCG và có mSCG

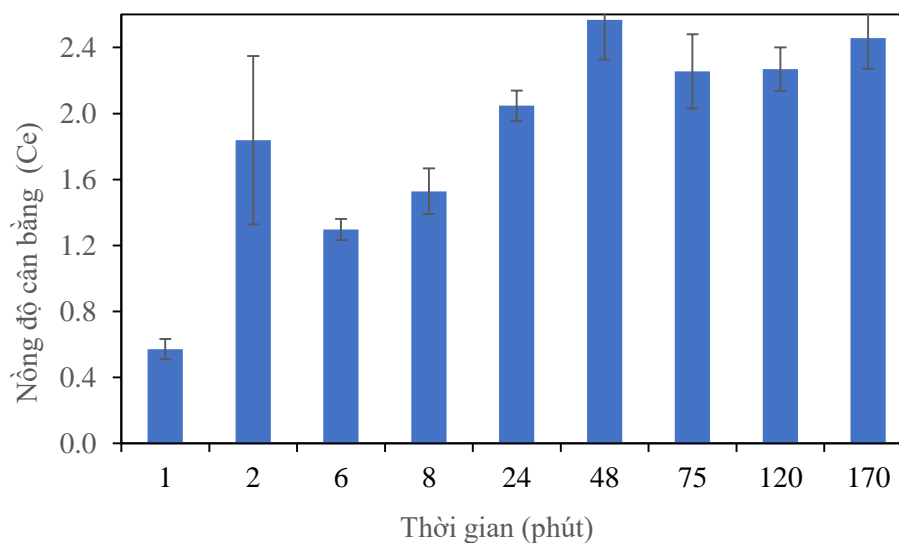
Thời gian	3-5 ngày	7-10 ngày	10-15 ngày
Mẫu B (không có phân)			
Mẫu có phân			



Hình 3.16. Ảnh hưởng của quá trình phát triển hạt đậu đỏ với mSCG như một loại phân bón

Thí nghiệm trồng cây được thực hiện với hạt đậu đỏ (red bean) được ủ 1-2 ngày cho đến khi lên mầm với các điều kiện: 150g đất trong 1 chậu với 2 hạt đậu sau khi ủ và 0.4g mSCG. Thông qua hình ảnh so sánh sau 15 ngày (tại Bảng 3.5) có thể thấy được cây mẫu có phân phát triển nhanh hơn về chiều cao và các tán lá nhiều hơn so với mẫu không có phân (Hình 3.16). mSCG hấp phụ Phosphate có tiềm năng lớn trong việc phát triển làm phân bón nhà chậm phosphate trong tương lai.

3.10. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG NHẢ CHẬM PHOSPHATE CỦA MSCG



Hình 3.17. Khả năng nhả chậm Phosphate của mSCG

Trong thí nghiệm này chúng tôi đã ngâm 0.1g mSCG đã hấp phụ Phosphate (14.74mg/g) với 25mL nước cất. Nồng độ tối đa (C_{max} lý thuyết) Phosphate trong dung dịch là 58.96 mg/L. Được chia thành 2 giai đoạn nhả chậm Phosphate: từ 6h – 48h là giai đoạn nhả chậm nhanh và ngược lại từ sau 48h là giai đoạn nhả chậm. Theo Hình 3.17 thấy được khi tăng thời gian ngâm mSCG, tại 48h vật liệu đã giải phóng được Phosphate có nồng độ tối ưu 2.56 mg/L. Qua đó mSCG có khả năng giải phóng Phosphate trong đất và được thay thế làm phân bón giải chậm Phosphate. (Zhang *et al.*, 2021)

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này xác định được tiềm năng của SCG đã qua sử dụng biến tính với nano-ZrO₂ như một vật liệu hấp phụ từ chất thải thực phẩm cho việc hấp phụ Phosphate trong nước. Các điều kiện hấp phụ đã được kiểm chứng, thời gian khuấy 150 phút tại nhiệt độ 35°C và ảnh hưởng quan trọng của pH trong việc thay đổi về mặt điện tích của bề mặt vật liệu và khả năng hấp phụ là 16.44 mg/g. Dữ liệu cân bằng đã chứng minh mô hình Freundlich. Mô hình phi tuyến tính bậc hai phù hợp hơn. Việc sử dụng mSCG sau khi hấp phụ Phosphate làm phân bón nhả chậm tác động lớn đến sinh trưởng của hạt đậu đỏ so với không có mSCG trong việc phát triển về chiều cao và tán lá nhiều hơn. Tại đó khả năng tái sử dụng của mSCG qua 3 giai đoạn đạt hiệu quả cao và mSCG có khả năng hấp phụ Phosphate tốt và làm phân bón thay thế tròn tương lai.

2. KIẾN NGHỊ

Ứng dụng vật liệu mSCG trong xử lý nước và ứng dụng làm phân bón nhả chậm Phosphate.

Khảo sát thêm các yếu tố ảnh hưởng của vật liệu trong quá trình hấp phụ Amoni.