

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NGUYÊN LIỆU

1.1. TỔNG QUAN VỀ CÂY SÀU RIÊNG

1.1.1. Đặc điểm của sàu riêng

Sàu riêng (*Durio zibethinus* L.) là cây rừng lớn cao 37 m, với nhánh đầu tiên cách mặt đất 18–21 m. Đường kính thân cây là 120 cm.

Lá có hình mũi mác đơn giản (rộng từ 4 đến 7.5 cm và dài từ 10 đến 20 cm) với đầu nhọn. Mặt trên của lá sàu riêng nhẵn và dường như không có lông, trong khi mặt dưới có màu đồng sáng bóng. Màu từ vàng olive đến xanh xám. Cuống lá tròn dài khoảng 2.5 cm (Paull n.d.).

Những bông hoa lớn và thường có năm nhóm nhị mang số lượng sợi khác nhau. Cụm hoa trên các cành già tạo thành chùm gồm 3–50 hoa, dài tới 15 cm. Năm cánh hoa có màu trắng, vàng nhạt hoặc màu kem và dài hơn đài hoa. Hoa sàu riêng đặc biệt ở chỗ mỗi hoa có cả nhị và nhụy. Những bông hoa khi nở tạo ra nhiều mật hoa có chứa sucrose, fructose và glucose. Đầu nhụy xuất hiện đầu tiên ở đỉnh của cánh hoa trước khi nở, có khả năng thụ phấn vào đầu giờ chiều (13:00–14:00 h) trước khi phấn hoa được giải phóng. Tất cả các bộ phận của hoa ngoại trừ nhụy hoa đều rụng vào sáng hôm sau (Paull n.d.).

Quả sàu riêng có kích thước lớn, mùi nồng và vỏ cứng có gai bao phủ, mất từ 95 đến 130 ngày để phát triển. Quả xuất hiện trên một cuống lớn từ mặt dưới của cành, cuống có vùng cắt bỏ ngay phía trên quả. Quả rủ xuống, tròn đến thuôn dài, thường rộng từ 13 đến 16 cm và dài từ 15 đến 25 cm, quả có thể dài tới 35 cm. Quả có thể nặng hơn 3 kg và thường có màu xanh olive đến vàng, được bao phủ bởi các gai hình chóp rộng, thô, cứng và sắc nhọn (Paull n.d.).



Hình 1.1. Cây sầu riêng có trái



Hình 1.2. Trái sầu riêng và múi sầu riêng

1.1.2. Phân bố và sinh thái

Cây sầu riêng thuộc họ *Malvaceae* được trồng chủ yếu ở Đông Nam Á. Ở Việt Nam cây tập trung ở địa hình cao, trong đất có chứa nhiều phù sa như: Bảo Lộc, Di Linh, ...

Cây sầu riêng thích hợp trồng ở nhiều loại đất, được trồng nhiều tại đất chứa nhiều chất hữu cơ, thoát nước tốt, độ mặn ít.

1.1.3. Công dụng

Giá trị dinh dưỡng trong sầu riêng rất cao. Trong đó, vitamin B là dưỡng chất ngăn chặn việc lão hóa sớm. Gốc cây dùng trong xây dựng và chế tạo bàn, ghế, đồ gia dụng. Hạt sầu riêng có thể chế biến thành món ăn bằng cách nướng hoặc luộc.

Trong sầu riêng chứa nhiều chất hữu cơ, ngoài ra còn rất nhiều chất xơ tốt cho sức đề kháng, tim mạch. Và kali là hàm lượng dưỡng chất giúp kiểm soát huyết áp, và sầu riêng là loại trái cây có ích cho sức khỏe. Vỏ sầu riêng có chứa men phân giải protein có tác dụng tan máu đông. Ngoài ra còn giúp tuần hoàn máu, chống phù nề, chống viêm. Luộc phần thịt trắng của vỏ sầu riêng làm nước uống rất tốt.

1.2. THÀNH PHẦN CỦA CÂY SẦU RIÊNG

Bảng 1.1. Thành phần hóa học của sầu riêng

TT	Bộ phận	Thành phần
1	Quả	vitamin B1 (24,9%), vitamin B2 (11,1%), vitamin B6 (15,8%), vitamin C (21,9%), kali (17,4%), mangan (16,3%)
2	Hạt	protid (3,1%), lipid (0,4%), các khoáng chất P, Na, K, Ca, Mg, Fe, vitamin B1, B2, C
3	Vỏ	cellulose (80%), lignin (20%)

1.3. TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ

Hấp phụ là hiện tượng tập trung các nguyên tử hoặc phân tử của chất khí hoặc chất lỏng trên bề mặt của một chất rắn khác. Cả lực vật lý và lực hóa học đều hấp phụ dung môi từ dung môi. Lực vật lý bao gồm lực Vander Waals và lực tĩnh điện. Các lực hóa học là kết quả của tốc độ liên kết ngắn liên quan đến sự hình thành các hợp chất bên trong. Trên cơ sở này, sự hấp phụ có thể được chia thành hai loại: Loại thứ nhất được gọi là hấp phụ tự nhiên hoặc hấp phụ vật lý. Sự hấp phụ này còn được gọi là hấp phụ Vander Waals, là lực hút tự nhiên giữa bề mặt nguyên tử, hạt hoặc ion hấp phụ trên bề mặt. Diện tích chiếm dụng phụ thuộc vào kích thước của phân tử, nguyên tử hoặc ion bay hơi và nhiệt hấp phụ vật lý thấp. Hấp phụ vật lý không cần năng lượng kích hoạt, đây là một quá trình nghịch đảo và

nguyên tử, phân tử hoặc ion hấp phụ trên bề mặt có khả năng di chuyển trong một diện tích bề mặt cụ thể. Kiểu hấp phụ này còn kết hợp nhiều lớp trên bề mặt.

Loại thứ hai được gọi là hấp phụ hóa học. Liên kết hydro được tạo ra giữa bề mặt và các nguyên tử, phân tử hoặc ion hấp phụ trên bề mặt. Hấp phụ hóa học. Lượng nhiệt thải ra cao hơn nhiệt lượng tỏa ra từ sự hấp phụ vật lý có thể đạt đến mức nhiệt tỏa ra khi các liên kết hóa học thông thường được phát triển. Hấp phụ hóa học cần năng lượng cung cấp năng lượng. Sự hấp phụ nhanh và thấp, phản ứng thường không thể đảo ngược và đôi khi có liên kết hóa học mạnh. Nó cũng có một vị trí vì nó được thực hiện trên các vị trí hấp phụ vốn có năng lượng thấp. Năng lượng hấp phụ đòi hỏi sự hấp phụ hóa học ở mức năng lượng kích hoạt không đổi so với bề mặt đồng nhất và có thể thay đổi so với bề mặt không đồng nhất. Hấp phụ hóa học bao gồm một lớp hấp phụ duy nhất trên bề mặt chất hấp phụ (Mhemeed 2018).

1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.4.1. Trong nước

Năm 2022, Trinh và cộng sự đã khảo sát việc loại bỏ phosphate bằng cách dùng than sinh học điều chế từ trà có mang các hạt nano bạc (AgNPs/TAC). Để giảm chi phí, than đã được điều chế từ bã trà. Tỷ lệ ngâm tẩm, độ pH, nồng độ phosphate ban đầu, thời gian và liều lượng AgNPs/TAC khi loại bỏ phosphate đã được báo cáo. Khảo sát cho thấy kết quả của việc hấp phụ phosphate xảy ra ở tỷ lệ tẩm AgNPs/TAC là 3% w/w, pH 3 và thời gian kéo dài 150 phút. Dung lượng hấp phụ tối đa của phosphate trên AgNPs/TAC được biểu thị qua mô hình Langmuir là 13,62 mg/g ở nồng độ đầu là 30 ppm. Dữ liệu động học hấp phụ cũng được kiểm chứng bởi các mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 với R^2 là 0,978 và 0,966. Khảo sát này chỉ ra rằng AgNPs/TAC là vật liệu hấp phụ có triển vọng, kinh phí không lớn để loại bỏ phosphate khỏi dung dịch nước (Trinh et al. 2020).

Năm 2022, tác giả Lê Hoàng Phương đã nghiên cứu và lựa chọn bùn giấy làm vật liệu hấp phụ. Nó được thu gom, sau đó được sấy và nghiền thành hạt có kích thước 0,25 – 0,5 mm. Cuối cùng, vật liệu được carbon hóa ở 600 °C trong 4 tiếng để tạo ra than sinh học. Nghiên cứu hấp phụ được thực hiện nhằm đánh giá sự ảnh hưởng của các yếu tố đến sự hấp phụ phosphate (PO_4^{3-}) của than sinh học. Điều kiện thích hợp để hấp phụ phosphate là pH

3 và dung lượng hấp phụ đạt 3,04 mg/g ở 120 phút. Than sinh học được sản xuất từ vật liệu bùn giấy có thể trở thành vật liệu hấp phụ đầy triển vọng để loại bỏ phosphate (Phuong 2022).

1.4.2. Ngoài nước

Năm 2013, Jianyong Liu và cộng sự đã khảo sát sợi than hoạt tính pha tạp lanthanum đối với việc loại bỏ phosphate ra khỏi nước. Khối lượng chất hấp phụ được đem đi tiến hành thí nghiệm là 1 g. Chất hấp phụ được thêm vào 50 mL dung dịch phosphate có nồng độ đầu 30 mg/L và không cần chỉnh pH. Sau đó lắc trong 24h. Có thể loại bỏ 92,8% lượng phosphate trong các điều kiện: hàm lượng sắt là 13.4% mol, nồng độ đầu là 0,20 mol/L và thời gian siêu âm là 11,4 phút (J. Liu et al. 2013).

Năm 2018, Qi Yang và cộng sự đã điều chế than sinh học từ rơm lúa mì với chitosan. Chitosan có thể hấp phụ hiệu quả anion ở cả môi trường acid và base nhưng để làm chất hấp phụ trực tiếp thì không thể vì độ bền cơ học kém và khó tách khỏi nước. Bất lợi này được xử lý bằng cách kết hợp chitosan với vật liệu chủ như là than sinh học. 25 mg vật liệu hấp phụ được thêm vào 50 mL dung dịch phosphate 100 mg/L ở các pH 2, 3, 4, 5, 6, 7. Điều kiện tối ưu là hỗn hợp được đảo đều trong 24h với tốc độ 150 vòng/phút ở pH 5 (40.4 mg P/g) (Yang et al. 2018).

Năm 2016, Zhanghong Wang và cộng sự đã điều chế than sinh học mang lanthanum (La-BC). Khả năng hấp phụ và cơ chế trong quá trình hấp phụ của các mẫu La-BC cũng được khảo sát. Lanthanum được mang trên bề mặt than sinh học có thể gọi là La-composite như LaOOH , LaONO_3 và La(OH)_3 . La-BC thể hiện khả năng hấp phụ phosphate tốt hơn so với than ban đầu. Số liệu tối đa của dung lượng hấp phụ là 46,37 mg P/g (Wang et al. 2016a).

Năm 2012, Liana Alvares Rodrigues và cộng sự đã tổng hợp $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ để tách phosphate ra khỏi nước. Khối lượng của oxide zirconium ngâm nước là 0,1 g. Sự hấp phụ phosphate có xu hướng tăng khi pH giảm. Hàm lượng chất bị hấp phụ tăng từ 61 lên 66 mg/g khi nhiệt độ tăng từ 298 lên 338 K. Sự giải hấp phosphate khoảng 74% thu được khi sử dụng nước ở pH 12 (Rodrigues et al. 2012).

Năm 2020, Jing Li và cộng sự khảo sát tác dụng than bùn biến tính lanthanum (La) bằng phương pháp ngâm tẩm-đồng kết tủa để loại bỏ phosphate. Than sinh học phủ La được nhiệt phân ở 600°C thể hấp phụ phosphate tốt nhất. Việc xử lý than sinh học nguyên chất bằng kiềm trước khi phủ La cho thấy có lợi cho việc tăng khả năng hấp phụ phosphate. Sự phù hợp cao giữa dữ liệu thực nghiệm và mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy dung lượng hấp phụ tối đa là 93,91 mg/g. Độ pH 3 đến 6 cho thấy khả năng hấp phụ cao, không nhạy cảm với chloride, nitrate, sulfate, bicarbonate và citrate. Hơn nữa, cơ chế hấp phụ đã được đưa ra bằng cách phân tích thế Zeta, FTIR và XPS. Phổ đồ cho thấy rằng phosphate được hấp phụ bằng lực hút tĩnh điện ở dạng phức hợp bên trong hình cầu. Than sinh học dựa trên bùn biến tính mang La có thể đóng vai trò là chất hấp phụ phosphate tiềm năng trong ứng dụng thực tế (Li et al. 2020).

Năm 2020, Min và cộng sự đã nghiên cứu than sinh học chứa sắt được điều chế bằng cách tẩm FeCl₃ và nhiệt phân ở 550 °C. Nồng độ dung dịch ngâm có ảnh hưởng rõ rệt đến sự hình thành cấu trúc lỗ rỗng, đặc điểm hình thái bề mặt và khả năng loại bỏ nitrate, phosphate ra khỏi nước thải. Mô hình Langmuir chỉ ra rằng than sinh học tẩm 1%-Fe và 10%-Fe có dung lượng hấp phụ hơn 14 mg/g đối với nitrate và 90 mg/g đối với phosphate. Than sinh học 10%-Fe có thể loại bỏ hơn 85% hàm lượng phosphate khỏi nước thải nhân tạo và dưới 0,5% hàm lượng phosphate được giải phóng trong các thí nghiệm giải hấp. Tương tự, than 1%-Fe có thể loại bỏ 60% phosphate trong khi chỉ 1% được giải phóng trong các thí nghiệm giải hấp. Than 1%-Fe và 10%-Fe có thể loại bỏ lần lượt 50% hàm lượng nitrate và 80% hàm lượng phosphate từ nước thải nông nghiệp thực tế. Điều này khẳng định rằng than sinh học tẩm Fe có thể tách các tạp chất ra khỏi nước ô nhiễm và ngăn chặn ô nhiễm thứ cấp. Than sinh học cũng được đặc trưng bởi FT-IR và SEM trước và sau khi ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong nước thải nông nghiệp. Việc loại bỏ hàm lượng nitrate và phosphate chủ yếu là do cấu trúc lỗ rỗng phát triển tốt và các oxide sắt được thêm vào than sinh học (Min et al. 2020).

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN LIỆU

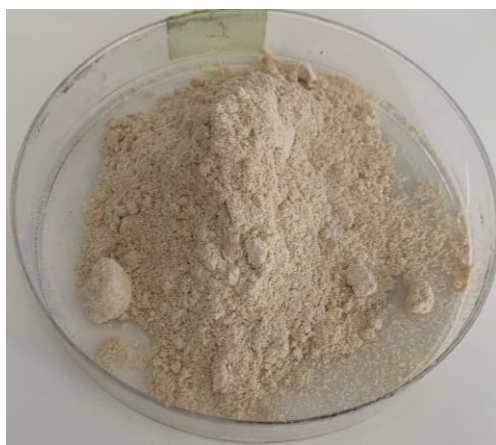
Vỏ sầu riêng được thu gom tại vựa trái cây tại quận Bình Tân, Tp.HCM. Vỏ sầu riêng được chọn còn tươi mới, không bị dập, hư, không mốc. Vỏ sầu riêng đem về được rửa sạch, sau đó cắt nhỏ thành miếng có chiều dài 5 cm. Vỏ sầu riêng trải qua quá trình sấy khô ở nhiệt độ 60 °C cho đến khi chúng đạt được trọng lượng phù hợp.. Vỏ sầu riêng khô được nghiền thành bột rồi đem đi rây và lấy các hạt có kích thước nhỏ hơn 250 μm . Bột vỏ sầu riêng được bảo quản trong túi zip có gói hút ẩm. Độ ẩm của vỏ sầu riêng khô đo được là $9,89 \pm 1,36\%$.



Hình 2.1. Vỏ sầu riêng tươi



Hình 2.2. Vỏ sầu riêng khô





Hình 2.3. Bột vỏ sàu riêng

2.2. DỤNG CỤ

- Cốc 250 mL
- Bóp cao su
- Bình định mức 50 mL
- Cuvet thủy tinh
- Giấy lọc (đường kính lỗ 20 – 25 μm)
- Pipet 10 mL

2.3. THIẾT BỊ

Bảng 2.1. Thiết bị sử dụng trong thí nghiệm

STT	Tên thiết bị	Mã thiết bị	Xuất xứ	Hình ảnh
1	Máy đo UV - Vis	UV – 9000S	Trung Quốc	
2	Lò nung	LE 6/11/R7	Đức	

3 Máy đo pH MI 150 Romani



4 Máy sấy âm hồng ngoại OHAUS MB45 Trung Quốc



5 Máy lắc ngang Trung Quốc



6 Máy nghiền Trung Quốc



2.4. HÓA CHẤT

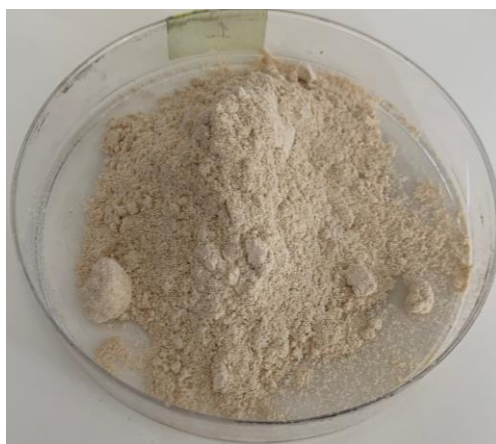
- Dung dịch PO_4^{3-} chuẩn (1000 mg/L): 0,4394 g KH_2PO_4 (99,5%, Trung Quốc), hòa tan vào nước cất và định mức thành 100 mL.
- Dung dịch hydrochloric acid HCl 0,1 M: hút 8,3 mL HCl đậm đặc (35 – 37%, Trung Quốc), pha loãng với nước cất thành 1000 mL.
- Dung dịch sắt chloride FeCl_3 2 M: hòa tan 27,304 g FeCl_3 (99%, Trung Quốc) trong nước cất rồi định mức lên 50 mL.
- Dung dịch sulfuric acid H_2SO_4 9 M: thêm cẩn thận 300 mL H_2SO_4 đậm đặc (95 – 98%, Trung Quốc) vào 600 mL nước cất, làm nguội rồi thêm 4 mL HNO_3 đậm đặc và pha loãng thành 1000 mL.

- Acid nitric đậm đặc HNO_3 (65 – 68%, Trung Quốc)
- Dung dịch sodium hydroxide NaOH 0.1 M: cân 4,17 g NaOH (96%, Trung Quốc), hòa tan trong nước cất và định mức thành 1000 mL.
- Dung dịch ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: cân 13 g $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ vào 100 mL nước cất. Hòa tan 0,35 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ trong 100 mL nước cất. Sau đó dung dịch molybdate vào cốc 300 mL có chứa acid sunfuric 9 M rồi trộn đều. Thêm dung dịch kali tartrat vào và lắc đều.
- Dung dịch acid ascorbic $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 10%: cân 10 g acid ascorbic, hòa tan rồi pha loãng thành 100 mL bằng nước cất.

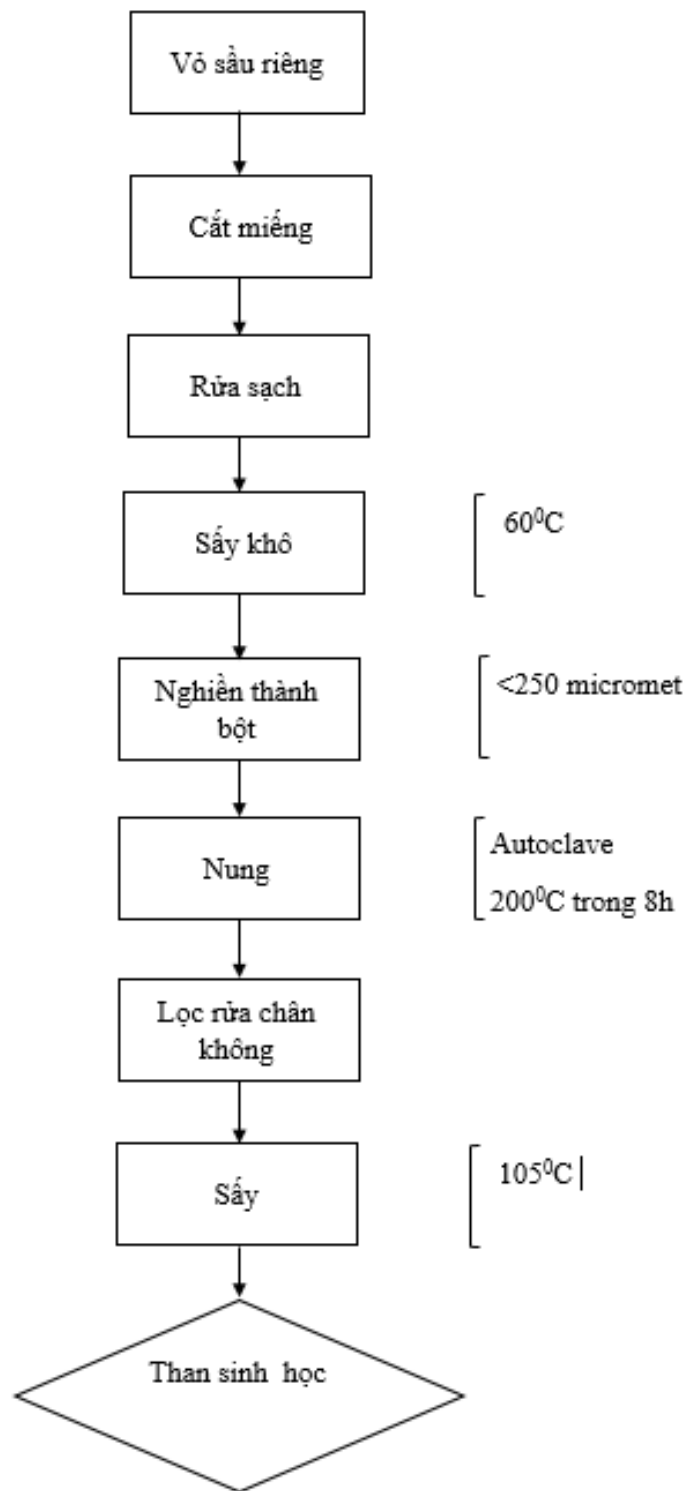
2.5. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ

2.5.1. Quy trình điều chế than sinh học từ vỏ sấu riêng

Lấy 5 g bột vỏ sấu riêng cho vào autoclave rồi thêm 50 mL dung dịch FeCl_3 2 M. Sau đó đem thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 8h. Hỗn hợp được lọc rửa nhiều lần tới khi kết tủa với AgNO_3 không còn. Sau đó được sấy khô ở 105 °C rồi nghiền mịn, thu được than sinh học biến tính từ vỏ sấu riêng.



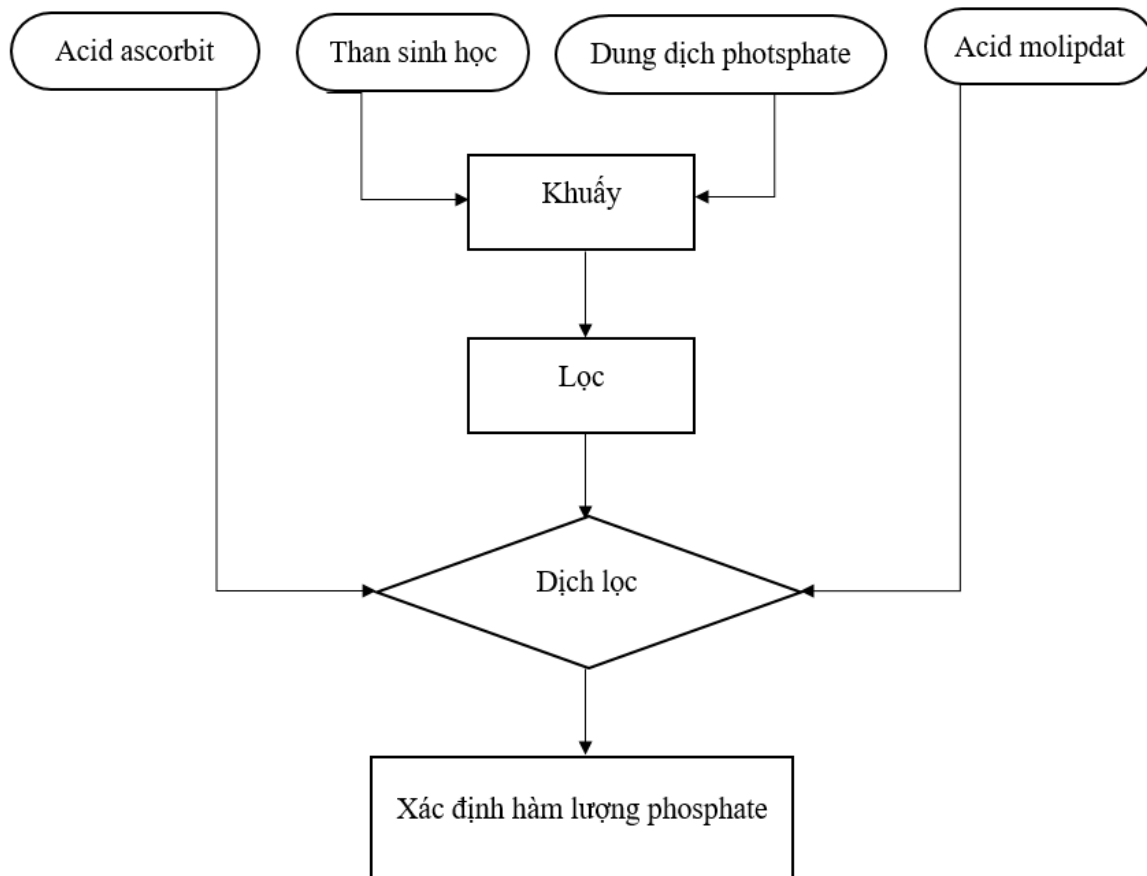
Hình 2.4. Bột than vỏ sấu riêng



Hình 2.5. Quy trình sản xuất than sinh học từ vỏ sấu riêng

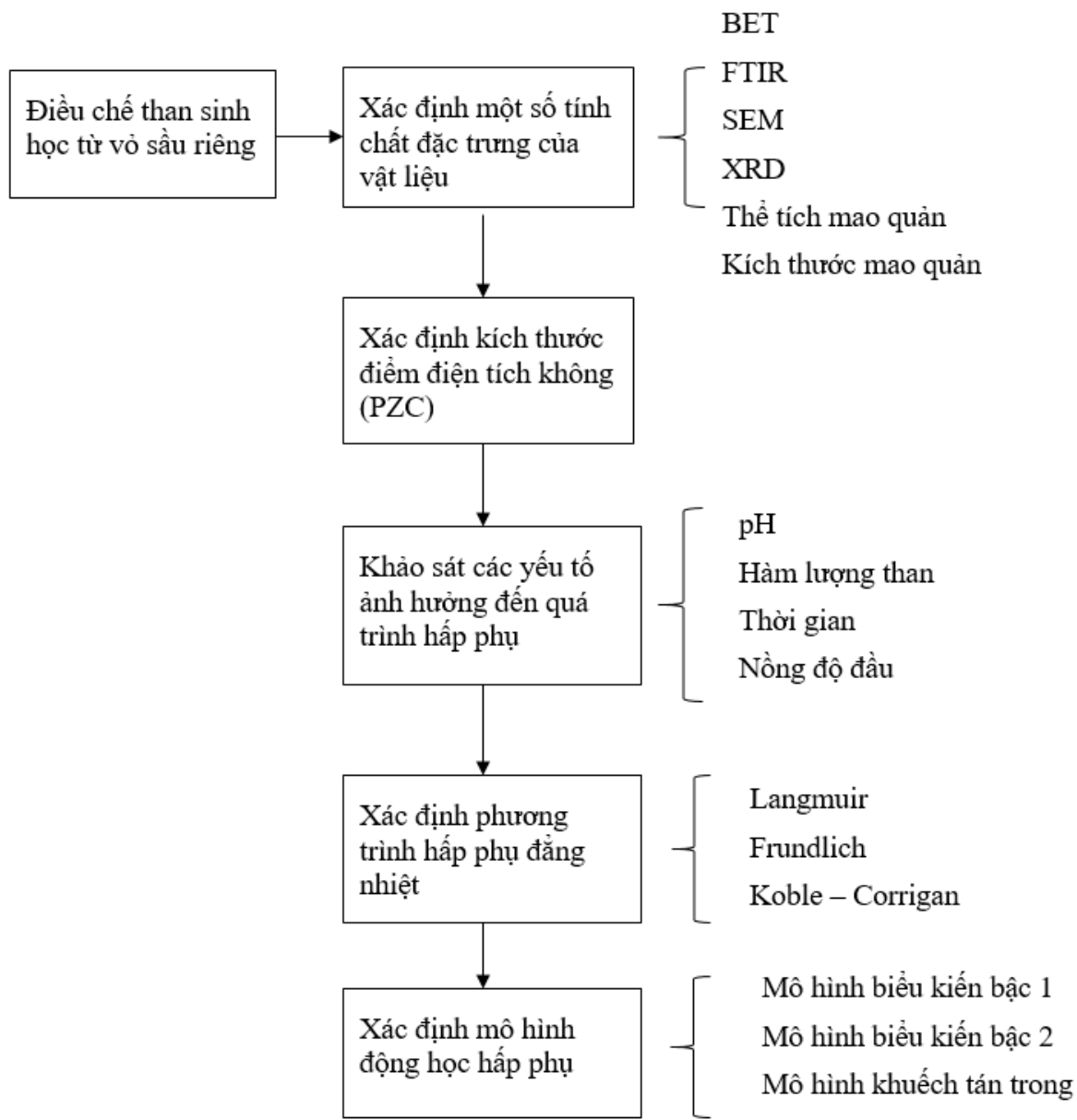
2.5.2. Quy trình hấp phụ phosphate bằng than sinh học

Cho một lượng than khảo sát vào erlen chứa 50 mL dung dịch PO_4^{3-} (20 mg/L). pH của hỗn hợp được đưa về mức khảo sát rồi đặt trên máy lắc ngang với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian khảo sát. Sau đó lọc hỗn hợp qua đầu lọc 0,45 μm thu được dung dịch để xác định hàm lượng phosphate.



Hình 2.6. Quy trình hấp phụ phosphate bằng than sinh học

2.5.3. Sơ đồ nghiên cứu



2.5.4. Bố trí thí nghiệm

Bảng 2.2. Bố trí thí nghiệm đơn biến

STT	Thành phần	X1	X2	X3	X4
1	pH (X1)	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	2	150	20
2	Hàm lượng than (g/L, X3)	*	2, 4, 6, 8, 10	150	20

3	Thời gian (phút, X3)	*	**	10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240	20
4	Nồng độ đầu (mg/L = ppm, X4)	*	**	***	10, 20, 30, 40, 50

Hàm mục tiêu: Dung lượng và hiệu suất hấp phụ.

2.6. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.6.1. Xác định độ ẩm của nguyên liệu

Độ ẩm của nguyên liệu được đo ba lần bằng máy sấy ẩm hồng ngoại Ohaus MB45 rồi lấy giá trị trung bình.

2.6.2. Xác định điểm điện tích không (PZC)

Lấy 25 mL dung dịch NaCl 0.1 M vào 7 cốc. Sau đó điều chỉnh các giá trị pH_i là 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 bằng dung dịch NaOH 0.1 M hoặc HCl 0.1 M. Đổ các dung dịch trên vào các erlen có chứa 0.025 g than sinh học, đậy kín, khuấy trong 1 giờ và để yên 48 giờ. Dung dịch thu được sau khi lọc than rồi tiến hành đo pH ta được pH_f (Thi 2017). Tính ΔpH = pH_f – pH_i rồi vẽ đồ thị ΔpH theo pH_i.

2.6.3. Lập đường chuẩn xác định nồng độ phosphate

Hút 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5 mL dung dịch PO₄³⁻ chuẩn (2 mg/L) vào các bình định mức 50 mL. Sau đó, 40 mL nước cất được cho vào. 1 mL acid ascorbic và 2 mL acid molybdate cũng được lần lượt cho vào. Thêm nước cất tới vạch và lắc đều. Đo độ hấp thu chỉ được đo trong khoảng từ 10 – 30 phút. Mẫu được đo tại bước sóng 880 nm.

2.6.4. Xác định dung lượng và hiệu suất hấp phụ

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

$$H = \frac{100 \times (C_o - C_e)}{C_o}$$

Trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g);

C_e và C_0 là nồng độ phosphate cân bằng và ban đầu (mg/L);

V là thể tích dung dịch (mL);

m là khối lượng than (g);

H là hiệu suất hấp phụ (%).

2.6.5. Xác định phương trình hấp thụ đẳng nhiệt

Mô hình	Đặc trưng	Phương trình	Chú thích
Langmuir	Hấp phụ đơn lớp. Tất cả các tâm hoạt động là giống nhau và không có tương tác giữa những phân tử bị hút.	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g) K_L là hằng số Langmuir
Freundlich	Mô hình thực nghiệm cho hấp phụ đa lớp. Các tâm hoạt động là không đồng nhất.	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	K_F và n_F là hằng số Freundlich
Koble-Corrigan	Hấp phụ trên các bề mặt không đồng nhất. Mô hình bao gồm các biểu thức Langmuir và Freundlich	$q_e = \frac{q_m a_{KC} C_e^{n_{KC}}}{1 + b_{KC} C_e^{n_{KC}}}$	a_{KC} , b_{KC} và n_{KC} là hằng số Koble-Corrigan

2.6.6. Xác định mô hình động học hấp phụ

Mô hình	Đặc trưng	Phương trình	Chú thích
Biểu kiến bậc 1	Tốc độ hấp phụ giảm tuyến tính với sự gia tăng khả năng hấp phụ	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g) k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1 (phút ⁻¹)
Biểu kiến bậc 2	Bước giới hạn tốc độ là sự tương tác giữa hai tác chất, thường được sử dụng để mô tả sự hấp phụ hóa học.	$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$	k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2 (phút ⁻¹)
Khuếch tán trong	Các cấu tử chất bị hấp phụ được chuyển từ pha lỏng vào pha rắn qua quá trình khuếch tán bên trong các mao quản của chất hấp phụ.	$q_t = k_3 t^{0.5}$	k_3 là hằng số khuếch tán trong (mg.g ⁻¹ .phút ^{0.5})

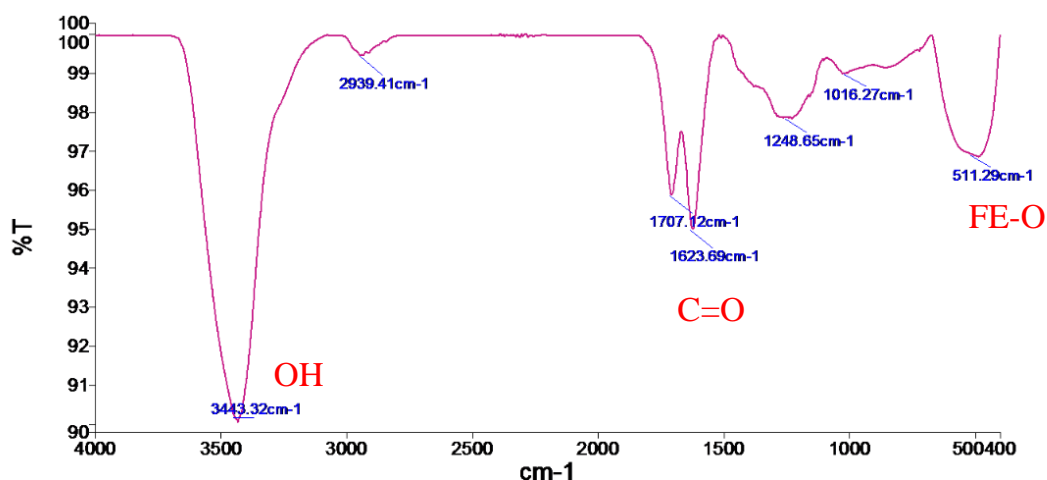
2.6.7. Xử lý số liệu thực nghiệm

- Mỗi thí nghiệm được thực hiện ba lần để có ý nghĩa về mặt thống kê.
- Đồ thị và độ lệch chuẩn được vẽ và xác định từ phần mềm Microsoft Excel 2019.
- Đánh giá sự khác biệt ở mức ý nghĩa $p < 0,05$ bằng phần mềm IBM SPSS 20.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. XÁC ĐỊNH MỘT SỐ TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU

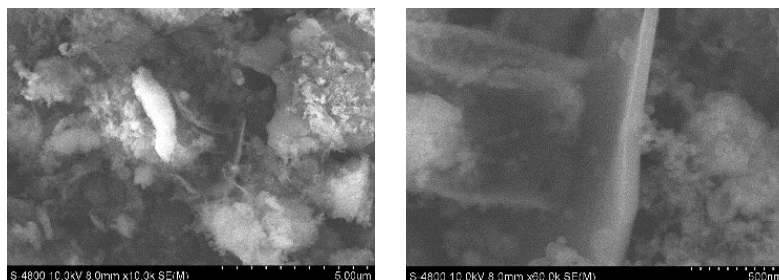
3.1.1. Phổ hồng ngoại (FTIR) của vật liệu

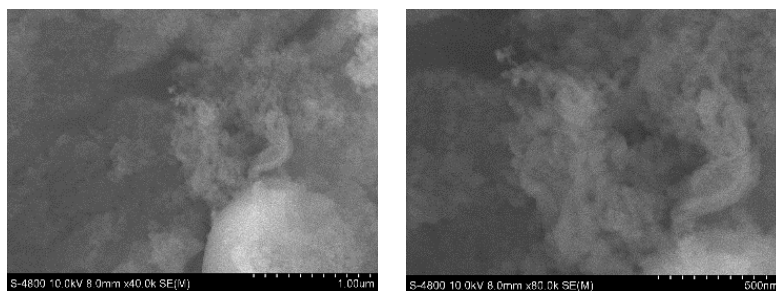


Hình 3.1. Phổ FTIR của mẫu than sinh học

Hình 3.1 thể hiện phổ FTIR của mẫu than sinh học. Mũi 3443,32 cm⁻¹ rộng biểu trưng cho nhóm OH. Mũi đôi ở 1707,12 và 1623,69 cm⁻¹ biểu trưng cho dao động của nhóm C=O và mũi tại 511,29 cm⁻¹ có liên kết Fe-O. Kết quả chỉ ra rằng sắt đã được thêm vào than sinh học từ tính (Wu et al. 2020).

3.1.2. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của vật liệu

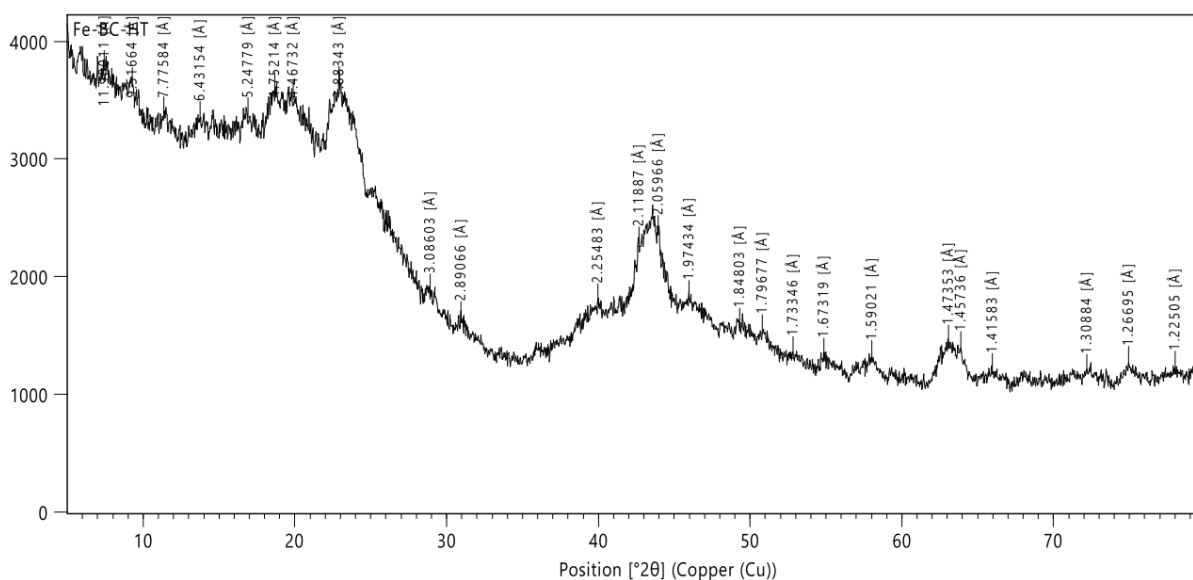




Hình 3.2. SEM của mẫu than sinh học

Cấu trúc của than sinh học được thể hiện qua ảnh SEM ở hình 3.2. Bên trong than có nhiều lỗ xốp với độ rỗng cao. Bề mặt của than sinh học biến tính gồ ghề có thể là do các oxide sắt lắng đọng trên bề mặt than. Quá trình hấp phụ phosphate tốt hơn do sự biến tính làm cho kích thước lỗ xốp tăng lên. (Wu et al. 2020).

3.1.3. Đồ thị nhiễu xạ tia X của vật liệu



Hình 3.3. Đồ thị XRD của than sinh học biến tính

Cấu trúc tinh thể của than sinh học được biểu thị qua phổ XRD được thể hiện trong hình 3.3. Các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ của $43,42^\circ$ và $62,35^\circ$ tương ứng với $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nhưng các đỉnh ở $2\theta = 35,40^\circ$ giảm đi do nhiệt độ nung. Các đỉnh bổ sung xuất hiện rõ ràng ở $44,79^\circ$ và $64,94^\circ$. Điều này chỉ ra rằng nhiệt độ nung nên ở mức khoảng 200°C để hình thành than sinh học từ tính (Y. Liu et al. 2019).

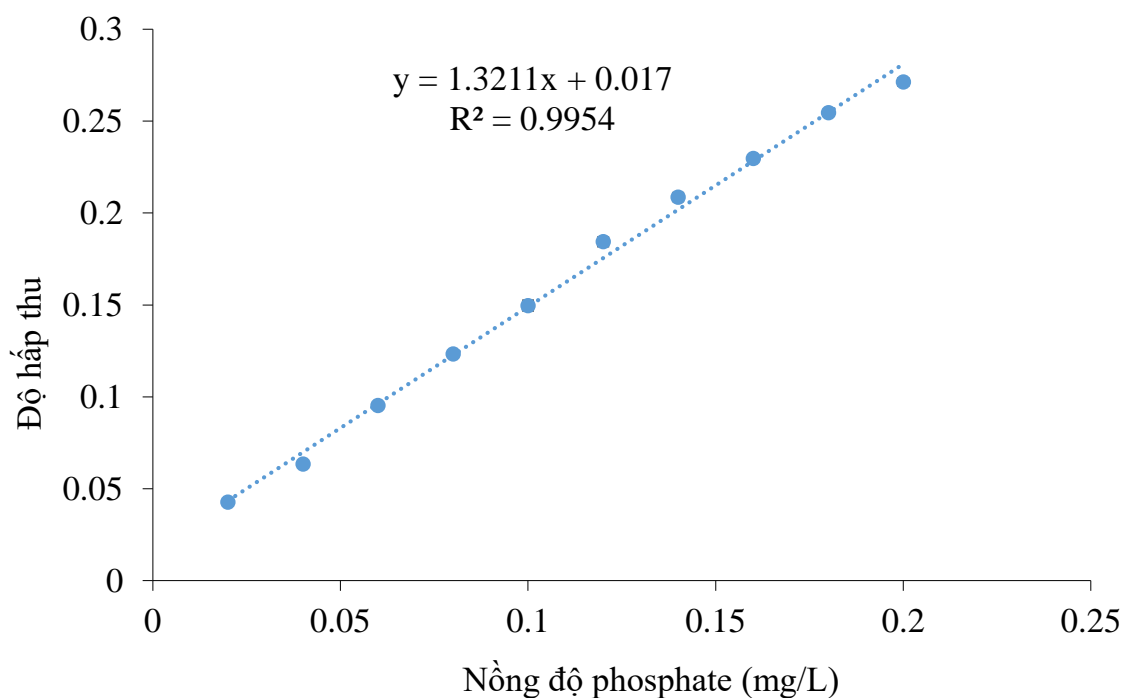
3.1.4. Diện tích bề mặt và thể tích mao quản

Diện tích bề mặt (Langmuir) là 100,754 m²/g

Diện tích bề mặt (BET) là 61,038 m²/g

Thể tích mao quản trung bình là 0,002 mL/g

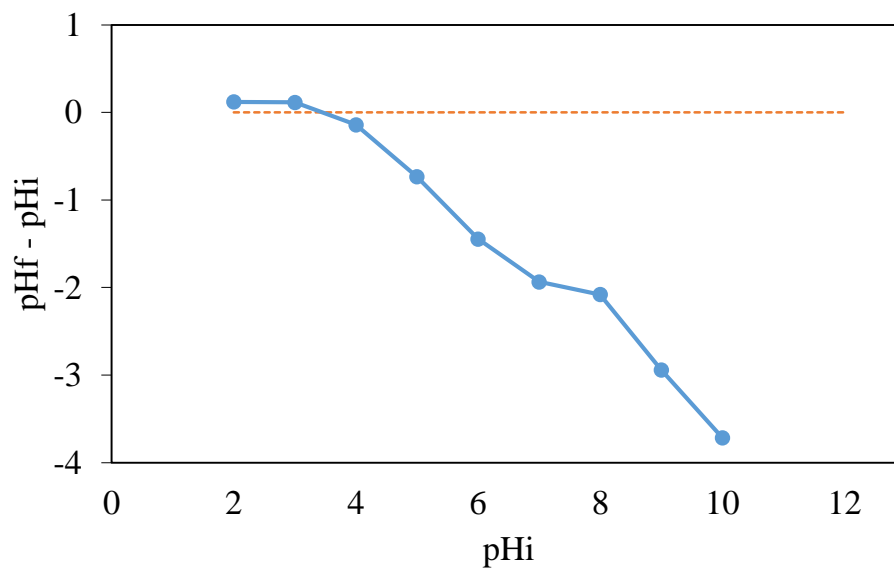
3.2. PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG CHUẨN XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ PHOSPHATE



Hình 3.4. Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ phosphate

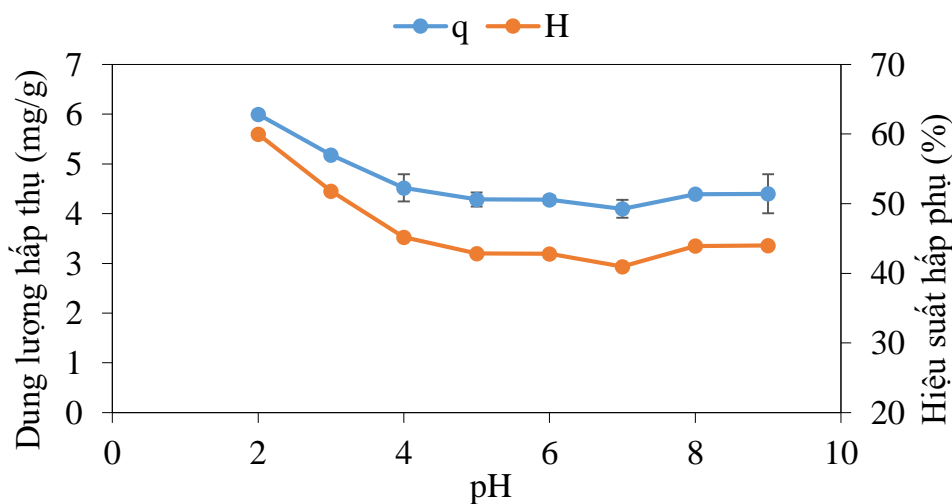
Hình 3.4 biểu diễn phương trình đường chuẩn xác định nồng độ phosphate trong khoảng nồng độ từ 0,02 đến 0,2 mg/L. Phương trình được biểu diễn dưới dạng $y = 1,3211x + 0,017$ và $R^2 = 0,9954$. Điều này cho thấy rằng phương pháp trắc phổ dùng amoni molipdat có độ chính xác cao.

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA PH LÊN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE



Hình 3.5. Điểm điện tích không của vật liệu hấp phụ

Hình 3.5 trình bày pH_{pzc} của than sinh học biến tính điều chế từ vỏ sầu riêng. Số liệu cho thấy vật liệu trung hòa về điện ở pH 3,5. pH từ 2 đến 3,5, bề mặt than tích điện dương tạo điều kiện cho sự hấp thụ của anion. Qua đó, tăng cường lực hút tĩnh điện giữa các anion phosphate và bề mặt vật liệu giúp việc hấp phụ phosphate diễn ra tốt hơn. Mặt khác, pH lớn hơn 3,5 tạo môi trường tốt cho việc hấp phụ các cation do bề mặt than tích điện âm.

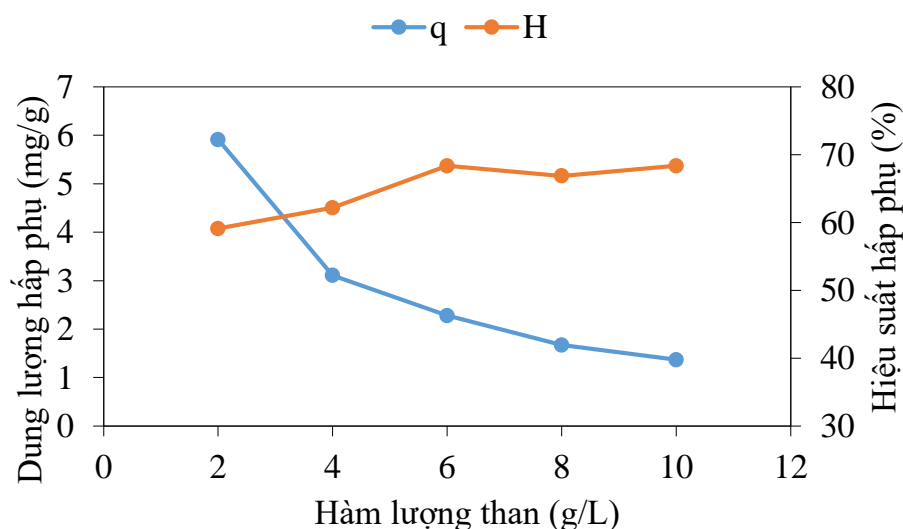


Hình 3.6. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các mẫu ở các pH khác nhau

Sự ảnh hưởng của pH lên hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các mẫu được thể hiện ở hình 3.6. Như đã giải thích ở trên, các điện tích dương được hình thành trên bề mặt than trong môi trường nước ở pH thấp hơn 3,5. Sự phụ thuộc vào pH là do lực hút Coulombic giữa các ion $H_2PO_4^-$ đơn hóa trị tích điện âm và bề mặt than sinh học tích điện dương. Do bề mặt than trở nên tích điện âm trong môi trường pH lớn hơn 3,5 nên khả năng hấp phụ phosphate giảm do lực đẩy tĩnh điện. Sự tăng cường tích bề mặt tích điện âm của chất hấp phụ trong điều kiện kèm cùng với điện tích âm của phosphate chiếm ưu thế cao hơn dẫn đến lực đẩy mạnh làm cho việc hấp phụ khó hơn trong môi trường kiềm (R. Liu et al. 2018).

Sự hấp phụ phosphate bởi than sinh học biến tính ZrO_2 với $C_0 = 150$ mg/L và nhiệt độ là $25^\circ C$ trong 12 tiếng đã khảo sát bởi Rodrigues. Số liệu khảo sát cho thấy rằng pH 2 phù hợp hơn cho quá trình hấp phụ phosphate (Rodrigues et al. 2012). Dựa trên những phân tích trên, pH 2 được chọn là điều kiện tối ưu để tiếp tục nghiên cứu.

3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG THAN LÊN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE



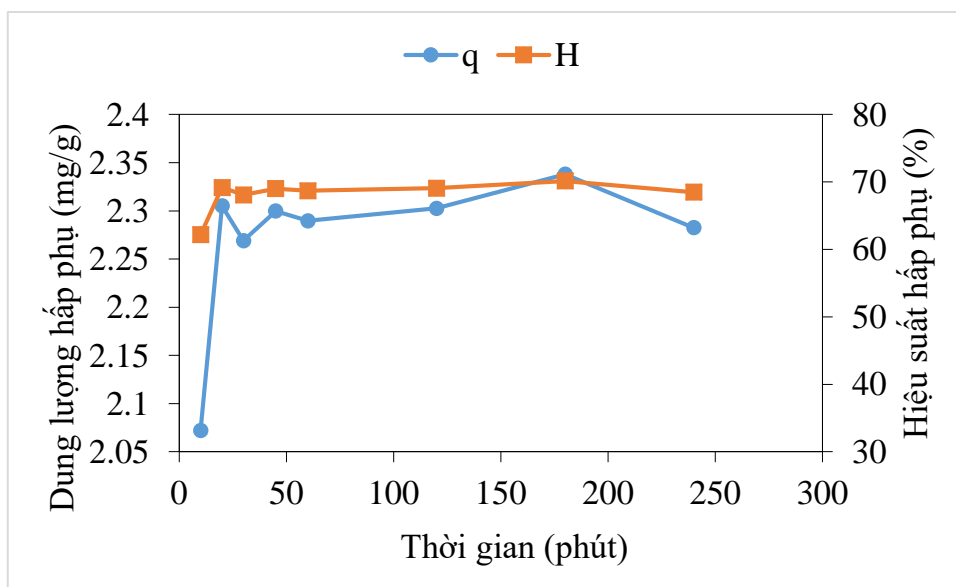
Hình 3.7. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ ở các hàm lượng than khác nhau

Hình 3.7 thể hiện sự thay đổi của hàm lượng than lên hiệu suất và dung lượng hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ từ số liệu thực nghiệm thay đổi theo hàm lượng than. Hiệu suất đạt 59,11% ở hàm lượng than 2 g/L và tăng lên 68,34% ở hàm lượng 6 g/L, sau đó gần như không thay đổi ở hàm lượng than tiếp theo. Hàm lượng than tăng dẫn đến tăng diện tích

hấp phụ, do đó tăng khả năng hấp phụ. Mặt khác, dung lượng hấp phụ giảm khi hàm lượng than tăng làm cho chất hấp phụ bị đông cục của chất hấp phụ và tăng chiều dài đường khếch tán trong. Hơn thế nữa, ở nồng độ phosphate không đổi thì việc tăng hàm lượng than sẽ dẫn đến sự không bão hòa ở các vị trí hấp phụ trong quá trình hấp phụ (Zhang et al. 2010). Vì vậy, hàm lượng than 6 g/L được dùng để tiếp tục nghiên cứu.

Zhang và cộng sự đã nghiên cứu sự hấp phụ phosphate trên vật liệu silicate lỗ xốp trung bình mang Lanthannum. Số liệu cho thấy ở hàm lượng than 5 g/L thì hiệu suất hấp phụ đạt 99,7% đối với dung dịch phosphate có nồng độ 50 ppm. Dung lượng hấp phụ giảm từ 21,15 xuống 9,97 mg/g khi hàm lượng than tăng từ 1 lên 5 g/L (Zhang et al. 2010). Hàm lượng than này cũng xấp xỉ hàm lượng than được lựa chọn trong nghiên cứu.

3.5. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN LÊN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE



Hình 3.8. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ của các mẫu ở các thời gian khác nhau

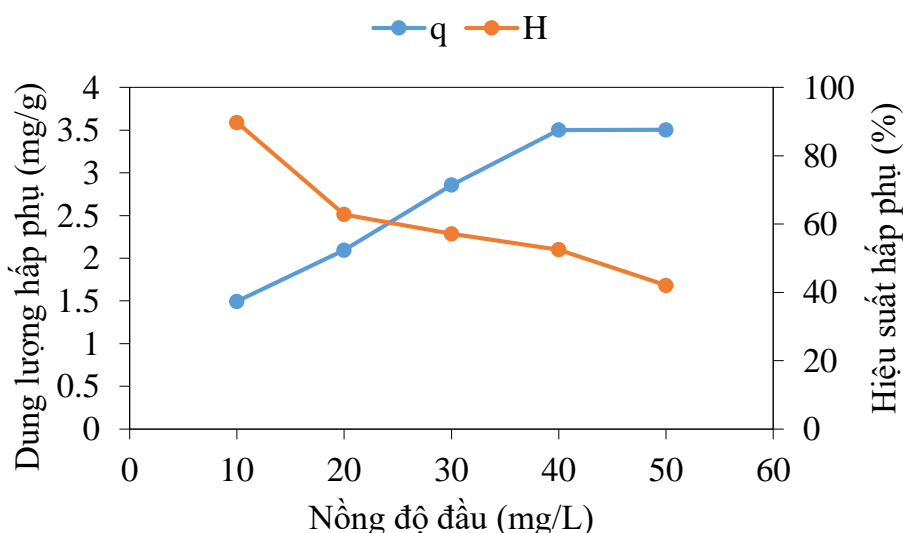
Hình 3.8 ảnh hưởng của thời gian đến hàm lượng và hiệu suất hấp phụ. Hiệu suất tăng từ 62,16% đến 69,15% khi thời gian đổi từ 10 đến 20 phút, sau đó gần như không đổi. So sánh các giá trị bằng phần mềm SPSS cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ sau 20 phút không có sự thay đổi đáng kể. Vấn đề này là do số lượng lỗ trống còn lại trên bề mặt rất nhiều ở khoảng thời gian đầu của than sinh học được cung cấp, tuy nhiên, khi quá trình hấp phụ tiếp tục, các vị trí bề mặt đã bão hòa dần và hầu như không bị chiếm dụng (Wang

et al. 2016b). Từ đó cho thấy 20 phút là thời gian để quá trình hấp phụ đạt cực đại với hàm lượng phosphate ban đầu là 20 mg/L.

Huang và cộng sự đã điều chế than sinh học biến tính từ chitosan để loại bỏ phosphate. Khả năng hấp phụ đạt 75% trong 5 phút và tăng lên 93% trong 30 phút. Kết quả này đã được giảm đi đáng kể so với báo cáo có liên quan đến sự hấp phụ phosphate bằng cách biến đổi lanthanum hydroxide (Huang et al. 2020).

Wang và cộng sự đã nghiên cứu than sinh học biến tính từ lathannum để hấp phụ phosphate. Điều kiện tốt nhất trong 2 giờ đầu khi hiệu suất đạt 81% và đạt đến điểm cân bằng trong 24 giờ (Wang et al. 2016a).

3.6. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẦU LÊN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ PHOSPHATE

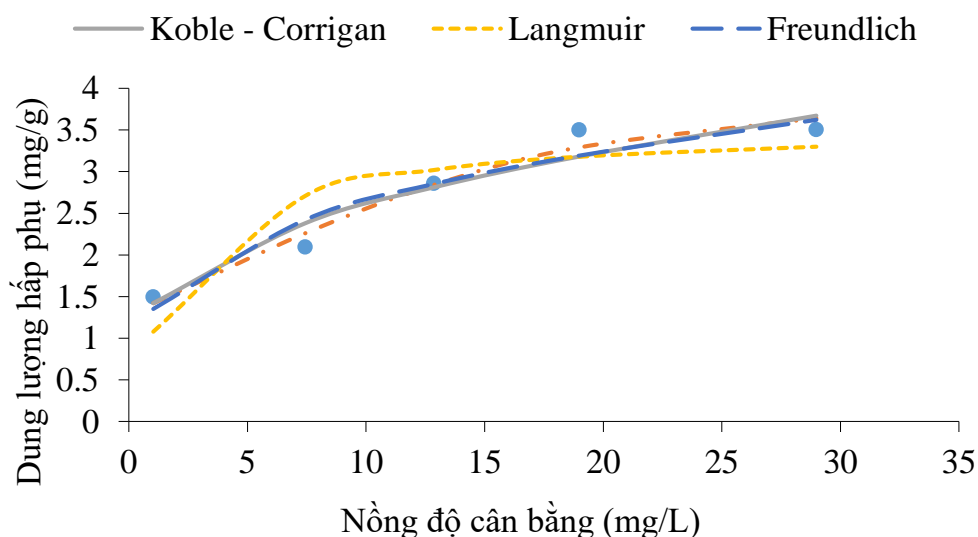


Hình 3.9. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ ở các mẫu ở nồng độ khác nhau

Hình 3.9 cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ là khác nhau. Hiệu suất hấp phụ giảm từ 89,73% ở nồng độ 10 mg/L xuống 42,04% ở nồng độ 50 mg/L, hàm lượng phosphate tăng từ 1,50 lên 3,5 mg/g và gần như không đổi đáng kể sau đó. Ở nồng độ đầu 10 mg/L hiệu suất đạt giá trị cực đại và giảm dần khi thay đổi nồng độ. Động lực truyền khối được tạo ra bởi gradient nồng độ giữa bề mặt vật liệu và dung dịch, dẫn đến nồng độ tăng thì dung lượng hấp phụ phosphate tăng. Trong khi hiệu suất giảm do số lượng vị trí tâm hấp phụ bị hạn chế (R. Liu et al. 2018).

Khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu Ce(III) phức hợp chitosan khi thay đổi nồng độ đầu từ 20 - 200 mg/L được báo cáo bởi Liu và cộng sự. Khả năng hấp phụ tăng 4,5 lần và hiệu suất giảm từ 92,5% xuống 41,7%. Một bài báo khác dùng vật liệu tổng hợp từ sinh khối lignocellulosic mang zirconia cho thấy khả năng loại bỏ phosphate tăng từ 4.43 lên 8,62 mg P/g khi nồng độ tăng 5 từ 20 mg P/L. Trạng thái cân bằng được quan sát ở 712 phút thay vì 250 phút vì nồng độ đầu cao hơn (Zong et al. 2016) (R. Liu et al. 2018).

3.7. XÁC ĐỊNH CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ



Hình 3.10. Sự tương thích của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ với số liệu thực nghiệm

Bảng 3.1 Thông số của các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Model	Parameter	Value
Langmuir	q_m (mg/g)	3,572
	K_L	0,423
	R^2	0,769
Freundlich	n_F	3,397
	K_F	1,342
	R^2	0,924
Koble – Corrigan	q_m (mg/g)	20,333
	a_{KC}	0,05
	b_{KC}	-0,282

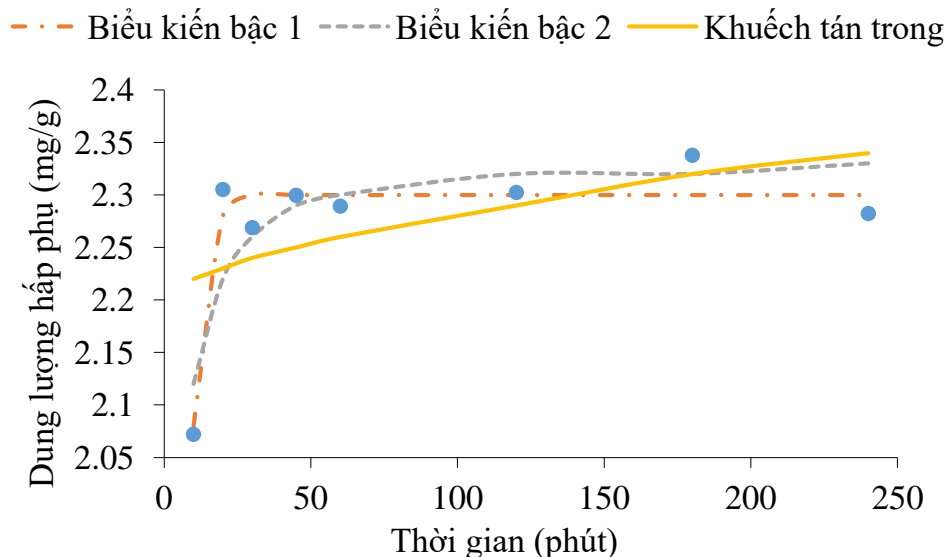
n_{KC}	0,174
R^2	0,928

Hình 3.10 thể hiện sự tương thích của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ với số liệu thực nghiệm. Bảng 3.1 trình bày các thông số tính toán được từ các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt. Kết quả chỉ ra rằng hai phương trình Freundlich và Koble – Corrigan có R^2 lần lượt là 0,924 và 0,928. Tuy nhiên, tham số $q_m = 20,333$ mg/g thu được từ phương trình Koble – Corrigan lại lệch rất nhiều so với số liệu thực nghiệm (3,504 mg/g) nên mô hình này không thích hợp. Vì vậy, mô hình Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ.

$$q_e = 1,342C_e^{1/3,397}$$

Đặc trưng là phương trình thực nghiệm cho sự hấp phụ đa lớp, các tâm hoạt động là không đồng nhất. Zhang và cộng sự đã tiến hành xác định các hằng số đẳng nhiệt hấp phụ ở 25, 35 và 45°C. Giá trị của các hệ số tương quan cao khẳng định rằng cả hai phương trình Langmuir và Freundlich đều phù hợp để mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ (Zhang et al. 2010).

3.8. XÁC ĐỊNH CÁC MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ



Hình 3.11. Sự tương thích của các mô hình động học hấp phụ với số liệu thực nghiệm

Bảng 3.2. Thông số của các mô hình động học hấp phụ

Model	First - order kinetic			Second - order kinetic			Diffusion		
Parameter	k_1 (time^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	k_2 (time^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	k_3 ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{time}^{-0,5}$)	a	R^2
Value	0,233	2,301	0,989	0,414	2,238	0,752	0,01	2,187	0,281

Mức độ phù hợp của các mô hình động học hấp phụ với số liệu thực nghiệm được thể hiện ở hình 3.11. Bảng 3.2 thể hiện hệ số của các mô hình động học hấp phụ. Giá trị $R^2 = 0,989$ phù hợp với mô hình biểu kiến bậc 1 với số liệu thực nghiệm. Giá trị q_e tính toán từ mô hình này là 2,301 mg/g cũng rất gần với dung lượng hấp phụ cân bằng từ thực nghiệm (2,338 mg/g). Đặc trưng của hình biểu kiến bậc một giả định rằng tốc độ hấp phụ giảm tuyến tính với sự gia tăng khả năng hấp phụ.

$$q_t = 2,301(1 - e^{-0,233t})$$

Zang và cộng sự cũng đã tiến hành xác định mô hình động học hấp phụ của Lathanum(III) để hấp phụ phosphate. Theo đó mô hình động học hấp phụ bậc 2 phù hợp hơn để mô tả mô hình động học hấp phụ của phosphate trên $\text{La}_{25}\text{M41}$ (Zhang et al. 2010).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, ion phosphate (H_2PO_4^-) được hấp phụ từ vỏ sấu riêng. Vỏ sấu riêng được rửa sạch, cắt thành lát dày 5 cm rồi sấy khô ở nhiệt độ 60°C đến khối lượng không đổi. Vỏ sấu riêng khô được xay nhỏ rồi rây và lấy các hạt có kích thước nhỏ hơn 250 micromet. Bột vỏ sấu riêng được trộn với dung dịch FeCl_3 2M theo tỉ lệ 1:10 rồi thủy nhiệt ở 200°C trong 8h. Sau đó, lọc than và rửa liên tục với nước cất khi không còn kết tủa với AgNO_3 . Than sinh học được sấy khô ở 105°C , nghiền mịn.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH, hàm lượng than, thời gian và nồng độ đầu đã được khảo sát. Hàm lượng phosphate được xác định bằng phương pháp trắc phổ với thuốc thử ammonium molybdate và acid ascorbic. Giá trị tối ưu của các thông số vận hành lần lượt là: pH 2, hàm lượng than 6 g/L, thời gian lắc 20 phút, nồng độ đầu của dung dịch phosphate 20 mg/L. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 2,305 mg/g và 69,15%.

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và mô hình động học hấp phụ cũng được khảo sát. Kết quả chỉ ra rằng phương trình đẳng nhiệt Freundlich và mô hình biểu kiến bậc 1 phù hợp nhất với số liệu thực nghiệm. Phosphate trong nước thải được loại bỏ từ than sinh học biến tính điều chế từ vỏ sấu riêng qua quá trình hấp phụ

2. KIẾN NGHỊ

- Khảo sát ảnh hưởng các thông số điều chế than sinh học từ vỏ sấu riêng như thời gian thủy nhiệt và nhiệt độ, nồng độ FeCl_3 ,...
- Đánh giá sự ảnh hưởng của một số yếu tố khác lên quá trình hấp phụ phosphate trong dung dịch nước như nhiệt độ, tốc độ lắc,...
- Xác định thêm một số tính chất đặc trưng khác của vật liệu hấp phụ như TEM, TG – DSC, XPS,...