

# Hiệu quả khử màu của than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero đối với thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm

Trịnh Bảo Sơn<sup>1,\*</sup>, Phạm Thị Kiều Chinh<sup>2</sup>, Hà Đoàn Trâm<sup>2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Than trấu, một loại than sinh học giàu carbon, có thể được biến tính với các thành phần hoạt hóa khác để nâng cao hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường. Trong nghiên cứu này, trấu được nung trong lò kín ở nhiệt độ 600 °C để tạo ra than trấu (BC600). Than trấu tiếp tục được từ tính hóa để thu được sản phẩm trung gian là than trấu từ tính (BC600-mag). Sau cùng, nano sắt hóa trị zero (nZVI) được tổng hợp trên nền BC600-mag bằng phương pháp khử với chất khử mạnh NaBH<sub>4</sub> để thu được sản phẩm cuối cùng là than trấu từ tính kết hợp nZVI (BC600-mag-nZVI). Các thí nghiệm dạng mẻ được thiết kế để đánh giá hiệu quả khử màu của BC600-mag-nZVI đối với nước thải dệt nhuộm (có độ màu ban đầu ~400 Pt-Co) của một số loại thuốc nhuộm hoạt tính phổ biến là vàng RY145, đỏ RR195, và xanh RB19. Kết quả cho thấy đối với màu vàng RY145 và đỏ RR195 thì hiệu quả khử màu tối ưu ( $n_{opt}$ ) đạt 95 và 93 % ở liều lượng 0,50 và 1,50 kg BC600-mag-nZVI /m<sup>3</sup> nước thải dệt nhuộm, tương ứng với độ màu sau xử lý giảm còn 21 và 30 Pt-Co, đáp ứng được tiêu chuẩn xả thải theo cột A ( $\leq 50$  Pt-Co) của QCVN 40:2011/BTNMT, trong khi màu xanh RB19 thì  $n_{opt}$  đạt đến 63 % ở liều lượng 8,00 kg BC600-mag-nZVI /m<sup>3</sup> nước thải dệt nhuộm, tương ứng với độ màu sau xử lý giảm còn 147 Pt-Co, đáp ứng được tiêu chuẩn xả thải theo cột B ( $\leq 150$  Pt-Co) của QCVN 40:2011/BTNMT. Hơn nữa, khi gia tăng liều lượng BC600-mag-nZVI thì hiệu quả khử màu cũng tăng tương ứng, đạt gần 100 % đối với màu RY145 và RR195, và hơn 70 % đối với màu RB19. Điều này cho thấy than trấu biến tính với nZVI đã khử được đáng kể độ màu trong nước thải dệt nhuộm. Mặt khác, việc kết hợp nZVI lên nền than trấu có thể đã tạo ra sự phân bố các hạt nZVI trên bề mặt than, do vậy đã hạn chế được khả năng kết khối của nZVI và đồng thời làm tăng khả năng phản ứng của vật liệu than trấu biến tính với nZVI. Nghiên cứu này đã mở ra hướng ứng dụng của than trấu biến tính với nZVI để xử lý độ màu trong nước thải dệt nhuộm.

**Từ khoá:** than trấu, từ tính, sắt hóa trị zero, thuốc nhuộm hoạt tính, nước thải dệt nhuộm

<sup>1</sup>Viện Môi trường và Tài nguyên, Đại học quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trường Đại học Tây Nguyên, Buôn Ma Thuột, Dak Lak, Việt Nam

## Liên hệ

**Trịnh Bảo Sơn**, Viện Môi trường và Tài nguyên, Đại học quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: bao-son.trinh@hcmier.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 11-4-2019
- Ngày chấp nhận: 10-10-2019
- Ngày đăng: 31-12-2019

DOI: 10.32508/stdjsec.v3i2.478



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## GIỚI THIỆU

Than sinh học, hay còn gọi là biochar (BC), là sản phẩm của quá trình nhiệt phân các nguồn sinh khối hữu cơ trong điều kiện thiếu oxy ở nhiệt độ 250–1000 °C<sup>1</sup>. Là một loại vật liệu hữu cơ giàu carbon, cấu trúc hình thể của BC có các đặc tính vật lý như diện tích bề mặt cao, độ xốp cao hơn so với vật liệu sinh khối ban đầu do quá trình khử nước ở nhiệt độ 100–250 °C và sự mất cellulose, lignin, và hemicellulose ở nhiệt độ cao hơn 250–700 °C<sup>2</sup>. Chính cấu trúc xốp này của BC đã tạo ra các vùng hấp phụ vật lý để giữ những chất ô nhiễm<sup>3,4</sup>. BC cũng có thể được biến tính bằng cách kết hợp với các nhóm chức khác nhau như oxit sắt từ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hay hạt nano-sắt hóa trị zero (nZVI) để cải thiện các đặc tính nguyên thủy của nó như tính từ tính và khả năng phản ứng<sup>3,5-7</sup>. Ứng dụng của vật liệu than từ tính để làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải đang là mối quan tâm lớn vì khả năng dễ dàng tách vật liệu than nhiễm từ này ra khỏi dòng nước đã xử lý bằng

nam châm<sup>8,9</sup>. Đã có nhiều nghiên cứu về ứng dụng của nZVI để khử các chất ô nhiễm khác nhau như chlorinated, halogenated aliphatic, nitrates, nitro aromatic carbons, kim loại nặng, các hợp chất vô cơ... được công bố<sup>10,11</sup>. Tuy nhiên, việc kết hợp nZVI lên nền vật liệu than từ tính, mà nó được mong đợi sẽ cải thiện các tính chất của các vật liệu riêng lẻ, còn rất mới mẻ và do vậy vẫn cần có thêm nhiều nghiên cứu hơn nữa.

Mặt khác, trấu là một trong những nguồn sinh khối dồi dào ở Việt Nam có thể được tận dụng để sản xuất BC. Trấu có chứa khoảng 75–90 % vật chất hữu cơ như là lignin, cellulose và hemicelluloses, và phần còn lại là nước, silica, chất khoáng, và các nguyên tố vết<sup>12</sup>. Năm 2017, Việt Nam đã sản xuất 43 triệu tấn lúa và trở thành nước sản xuất lúa lớn thứ năm trên thế giới<sup>13</sup>. Theo số liệu đã được công bố thì tỷ lệ khối lượng giữa trấu và lúa là 20%<sup>14</sup>. Với tỷ lệ này thì lượng trấu sinh ra hàng năm ở Việt Nam được ước tính là 9 triệu tấn (trong 43 triệu tấn lúa). Do vậy trấu được sử dụng để chế tạo BC trong nghiên cứu này.

**Trích dẫn bài báo này:** Bảo Sơn T, Kiều Chinh P T, H D T. Hiệu quả khử màu của than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero đối với thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm. *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 3(2):105-114.

Công nghiệp dệt nhuộm đã và đang phát triển nhanh chóng ở Việt Nam. Bên cạnh những đóng góp to lớn cho nền kinh tế, ngành này cũng gây ra các tác động đáng kể đến môi trường, đặc biệt là môi trường nước bởi vì lượng nước thải lớn và ô nhiễm nặng của nó<sup>15</sup>. Đã có nhiều giải pháp được công bố nhằm hạn chế ô nhiễm màu trong nước thải nhuộm như ứng dụng BC từ tre<sup>16</sup> và các loại chất thải nông nghiệp khác<sup>17</sup> để hấp phụ các loại thuốc nhuộm; hay ứng dụng nhựa kết hợp với nZVI để khử màu acid blue 113<sup>18</sup> v.v. Việc khử các loại thuốc nhuộm bằng cách gắn nZVI trên nền các loại vật liệu như là nhựa, niken, kẽm, bentonite, biopolymer, kaolin, hay graphene... cũng đã có nhiều nghiên cứu được công bố. Tuy nhiên, vẫn chưa có nhiều nghiên cứu về ứng dụng của than trấu từ tính kết hợp với nZVI để khử màu trong nước thải dệt nhuộm được công bố.

Nghiên cứu này nhằm mục đích chế tạo ra BC bằng quá trình nhiệt phân thiếu khí vật liệu trấu ở 600 °C trong điều kiện phòng thí nghiệm. BC sau đó được biến tính với oxit sắt từ để tạo ra sản phẩm trung gian là BC từ tính. Vật liệu nZVI được tổng hợp trên nền BC từ tính để tạo ra sản phẩm sau cùng là BC từ tính kết hợp nZVI. Hiệu quả khử màu của vật liệu BC từ tính kết hợp nZVI này được đánh giá bằng cách cho tiếp xúc với các dung dịch thuốc nhuộm khác nhau thông qua các thí nghiệm dạng mẻ.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất và vật liệu

#### Hóa chất

Các loại thuốc nhuộm hoạt tính màu đỏ C.I. Reactive Red 195 (RR195, CAS 93050-79-4, độ tinh khiết > 95,0 %), vàng C.I. Reactive Yellow 145 (RY145, CAS 93050-80-7, độ tinh khiết > 95,0 %), và xanh C.I. Reactive Blue 19 (RB19, CAS 2580-78-1, độ tinh khiết > 95,0 %) có nguồn gốc từ nhà cung cấp Alibaba.com (Trung Quốc) và được nhập khẩu và phân phối bởi Công ty TNHH Tân Duy Phát (TpHCM, Việt Nam). Công thức cấu tạo và công thức phân tử của các loại màu này được trình bày trong Bảng 1. Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>, CAS 16940-66-2, độ tinh khiết phân tích > 98,00 %), iron (II) sunfate heptahydrate (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, CAS 7782-63-0, độ tinh khiết phân tích > 99,55 %), iron (III) chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, CAS 10025-77-1, độ tinh khiết phân tích 99,9 %), acetone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, CAS 76-74-1, độ tinh khiết phân tích > 99,5 %), và ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CAS 64-17-5, độ tinh khiết phân tích > 99,9 %) được mua từ Scharlau chemical. Giấy lọc thô Advantec filter sheet-type 1 (cellulose, 6 μm) và syringe filter (polyethersulfone (PES) membrane, 0,45 μm) được mua từ Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan.

#### Dung dịch màu chuẩn

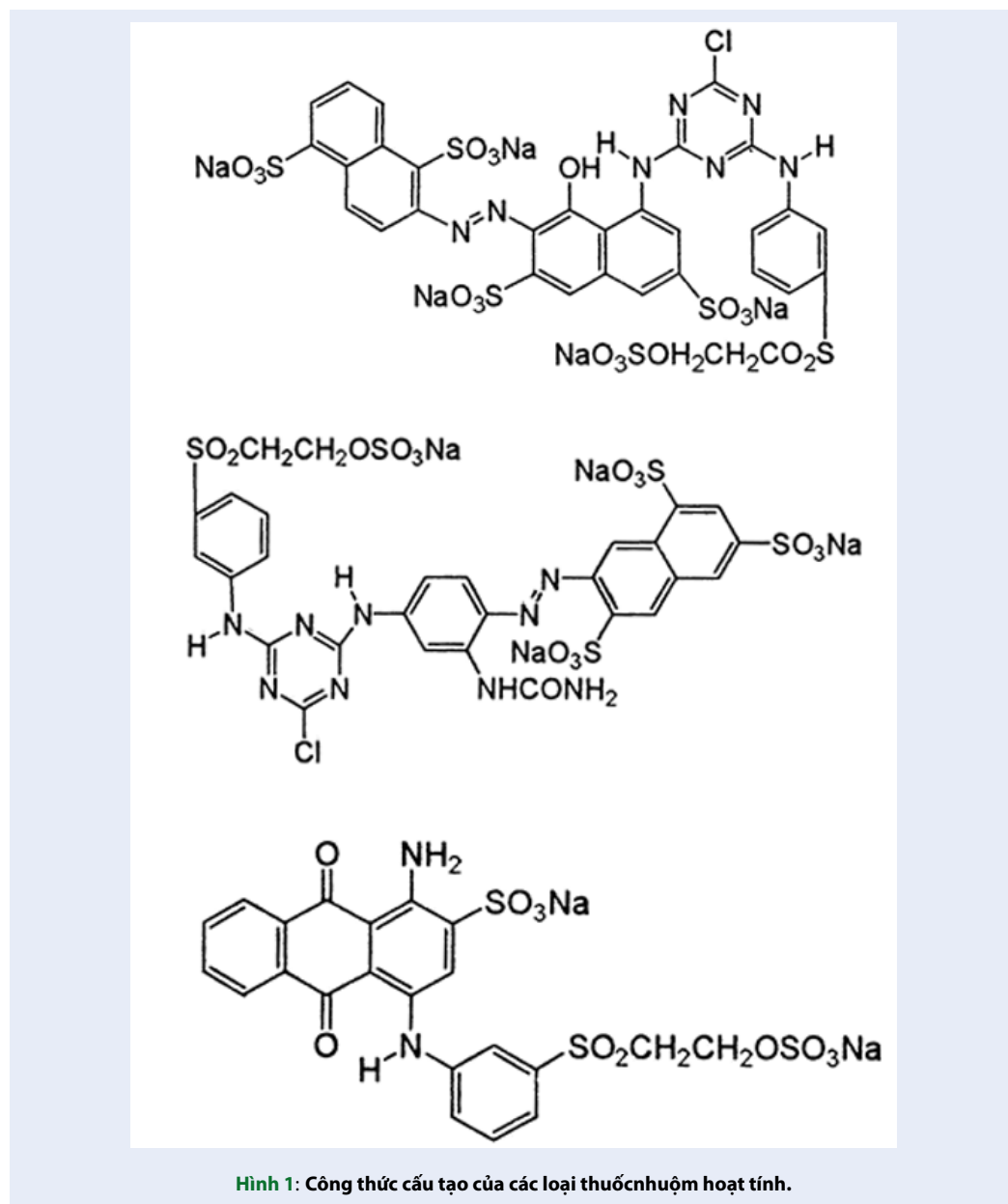
Các dung dịch chuẩn màu đỏ RR195, vàng RY145, và xanh RB19 được pha chế để đánh giá hiệu quả khử màu của BC600-mag-nZVI. Các khối lượng RR195 (0.02784 g), RY145 (0.01138 g), và RB19 (0.10410 g) được hòa tan riêng biệt với nước khử ion trong bình định mức (1000 mL). Hỗn hợp được siêu âm trong vòng 1 h ở 30 °C (Elmasonic S 100 H, 37 kHz) và lắc mạnh liệt trong 2 h, 150 vòng/phút (Yamato SA300). Các dung dịch màu chuẩn sau cùng RR195, RY145, và RB19 được kiểm tra nồng độ màu (Pt-Co) và đạt nồng độ màu lần lượt là 409, 405, và 411 Pt-Co bằng máy so màu quang phổ UV-VIS (Shimadzu UV1800) ở các bước sóng khác nhau sao cho có độ hấp thu cao nhất là 419 nm<sup>19</sup>, 517 nm<sup>20</sup>, và 592 nm<sup>21</sup>, tương ứng. Trấu: được lấy từ Công ty TNHH Ecofarm, Long An. Trấu được phơi khô ở nhiệt độ phòng trong vòng 2 ngày trước khi sử dụng.

Than trấu từ tính kết hợp nZVI (BC600-mag-nZVI): Việc chế tạo ra BC600-mag-nZVI trải qua 3 giai đoạn: (i) Chế tạo than trấu ở nhiệt độ nhiệt phân 600 °C (BC600): Cơ sở để lựa chọn nhiệt độ nhiệt phân 600 °C là vì quá trình nhiệt phân xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 250 đến 1000 °C<sup>1</sup>. Tuy nhiên nếu chọn nhiệt độ nhiệt phân quá thấp (250 °C) thì quá trình than hóa có thể không xảy ra hoàn toàn, nhưng nếu chọn nhiệt độ nhiệt phân quá cao (1000 °C) thì chi phí gia nhiệt cho vật liệu sẽ tăng cao và do vậy sẽ làm giảm ý nghĩa của BC như là nguồn vật liệu có giá thành thấp. Mặt khác Claoton và cộng sự<sup>12</sup> cũng đã công bố kết quả nghiên cứu chế tạo BC từ trấu ở nhiệt độ nhiệt phân 650 °C. Do vậy việc lựa chọn nhiệt độ nhiệt phân ở 600 °C của nghiên cứu này được kỳ vọng là sẽ có thể so sánh với kết quả nghiên cứu của Claoton và cộng sự. Trấu (40 g) được đưa vào ống thép hình trụ ( $\phi = 2,5$  cm, L = 10 cm) và nén chặt bằng cơ cấu trục vít nhằm đẩy tối đa không khí chứa trong ống ra và hạn chế quá trình cháy sinh khối. Ống thép được đặt trong lò nung và gia nhiệt đến 600 °C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 1 h (tốc độ gia nhiệt khoảng 40 °C/phút ở khoảng 10 phút đầu và giảm dần đến khoảng 30 °C/phút ở những phút tiếp theo). Làm nguội tự nhiên trong vòng 4 h. Sản phẩm than trấu được ký hiệu là BC600;

(ii) Từ tính hóa than trấu (BC600-mag): BC600 được từ tính hóa bằng phương pháp kết tủa ướ<sup>5,22-24</sup>. Đầu tiên FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (3,66 g) và FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (6,66 g) được hòa tan trong nước khử ion (200 mL). BC600 (5 g) được trộn với dung dịch Fe(II)/Fe(III), khuấy bằng cá từ và gia nhiệt đến 65 °C. Sau đó làm nguội đến 40 °C và nâng pH lên 10 – 11 bằng NaOH 5M để kết tủa các thành phần từ tính. Hỗn hợp sau phản ứng được tiếp tục khuấy trong 1 h và lắng qua đêm. Phần

**Bảng 1:** Công thức phân tử của các loại thuốc nhuộm hoạt tính. KLPT – khối lượng phân tử

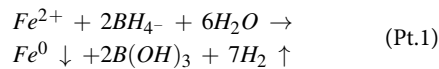
Hóa chất	CAS	Công thức phân tử	KLPT (g/mol)
Màu đỏ hoạt tính C.I. Reactive Red 195 (RR195)	93050-79-4	$C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$	1136.3
Màu vàng hoạt tính C.I. Reactive Yellow 145 (RY145)	93050-80-7	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$	1026.25
Màu xanh hoạt tính C.I. Reactive Blue 19 (RB19)	2580-78-1	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	626.55



**Hình 1:** Công thức cấu tạo của các loại thuốc nhuộm hoạt tính.

chất rắn được rửa với nước khử ion và ethanol (3 lần) và sấy ở 80 °C qua đêm. Sản phẩm than trấu từ tính được ký hiệu là BC600-mag;

(iii) Tổng hợp nZVI trên nền BC600-mag: nZVI được tổng hợp trên nền BC600-mag bằng phương pháp khử truyền thống<sup>7,25</sup> với chất khử mạnh NaBH<sub>4</sub> được sử dụng để khử sắt sulphate (Fe<sup>2+</sup>) thành sắt hóa trị zero (Fe<sup>0</sup>) theo phương trình Pt 1. Đầu tiên FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (20 g) được hòa tan trong nước khử ion (100 mL). Sau đó BC600-mag (5 g) được thêm vào dd FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Hỗn hợp này được siêu âm trong 2 h và khuấy trong vòng 48 h ở tốc độ của máy lắc orbital là 150 vòng/phút (Yamato SA300). Đồng thời, dd NaBH<sub>4</sub> (2 g/100 mL nước khử ion) đưa vào burette. Hỗn hợp than trong dd FeSO<sub>4</sub> được phản ứng với dd NaBH<sub>4</sub> (30 giọt/phút), khuấy trộn trong 1 h ở 28 °C. Chất rắn kết tủa được lọc, rửa bằng nước khử ion và acetone (3 lần) và sấy qua đêm ở 105 °C. Sản phẩm than trấu từ tính kết hợp nZVI được ký hiệu là BC600-mag-nZVI.



Tính chất hóa lý của vật liệu được xác định theo các phương pháp sau:

Sản lượng của than trấu (BC600) được tính như sau :

$$\text{San lượng than trau (\%)} = \frac{\text{Khối lượng than (g)}}{\text{Khối lượng trau (g)}} \times 100 \quad (Pt.2)$$

Hàm lượng tro của than trấu được xác định bằng phương pháp đốt<sup>26</sup>. Phương pháp này được mô tả ngắn gọn như sau: khoảng 5,0 g than được cho vào cốc nung và nung ở 500 °C trong 8 h. Cốc nung sao đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng và cân lại. Hàm lượng tro được tính như sau:

$$\text{Hàm lượng tro (\%)} = \frac{\text{Khối lượng tro (g)}}{\text{Khối lượng than khô (g)}} \times 100 \quad (Pt.3)$$

Giá trị pH của than trấu được xác định dựa theo Savova và cộng sự<sup>27</sup>. Khoảng 4,0 g than được trộn với 100 mL nước trong tam giác. Bình này sau đó được nung sôi trong 5 phút và để nguội đến nhiệt độ phòng. Phần chất lỏng được tách ra và pH của dung dịch được đo bằng pH kế (ProDSS, Xylem, USA).

Giá trị pH ở điểm điện tích zero (pH<sub>ZPC</sub>) của than trấu được xác định dựa theo các phương pháp đã được công bố<sup>28</sup>. Một bộ 05 bình tam giác (100 mL) được thêm 40 mL dd NaNO<sub>3</sub> (0.1 M) và pH trong các bình được điều chỉnh để đạt được giá trị 2, 4, 6, 8, và 10 (điều chỉnh bằng dd HNO<sub>3</sub> và NaOH với nồng độ

thay đổi từ 0,1 – 1,0 M). Mỗi bình tam giác được thêm vào 0,1 g than và khuấy với tốc độ 250 vòng/phút qua đêm ở nhiệt độ phòng. Vào ngày sau, giá trị pH sau cùng (pH<sub>f</sub>) của dung dịch được đo lại và sự chênh lệch giữa giá trị pH ban đầu và pH sau cùng (ΔpH) được biểu diễn trên đồ thị tương ứng với các giá trị pH ban đầu (pH<sub>i</sub>). Giá trị mà ở đó điện tích bề mặt bằng zero được xem là giá trị pH ở điểm điện tích zero pH<sub>ZPC</sub> của vật liệu.

Cấu trúc hình thể của BC được xem xét bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-1400 Transmission Electron Microscope (JOEL USA Inc., MA, USA). Diện tích bề mặt của của vật liệu được xác định theo kỹ thuật Brunauer–Emmett–Teller bằng máy phân tích diện tích bề mặt Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Florida, USA).

### Phương pháp thí nghiệm

Hiệu quả khử màu (n, %) của BC600-mag-nZVI đối với thuốc nhuộm hoạt tính được tính toán theo công thức sau:

$$\eta (\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (Pt. 4)$$

Với:

C<sub>0</sub> – độ màu ban đầu trong dung dịch, (Pt-Co);

C<sub>1</sub> – độ màu sau 1 giờ tiếp xúc với vật liệu, (Pt-Co).

*Thí nghiệm dạng mẻ đánh giá hiệu quả khử màu của BC600-mag-nZVI:* Đầu tiên, dung dịch chuẩn RR195, RY145 và RB19 (25 mL) được đưa vào các ống ly tâm (PE, 50 mL). Các liều lượng BC600-mag-nZVI khác nhau được cân và đưa vào các ống này theo tỷ lệ (kg vật liệu / m<sup>3</sup> dd chuẩn) như sau: 0,00 (mẫu kiểm chứng); 0,50; 1,00; 1,50 và 2,00 kg/m<sup>3</sup> cho các ống màu đỏ; 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00 kg/m<sup>3</sup> cho các ống màu vàng; và 0,00; 4,00; 8,00; 12,00 và 16,00 kg/m<sup>3</sup> cho các ống màu xanh. Tất cả các tỷ lệ đều được lặp lại 3 lần (n = 3). Các ống ly tâm sau đó được đóng chặt nắp, đặt nằm ngang trong hộp nhựa và lắc mạnh liệt trong vòng 1 h, 150 vòng/phút (Yamato SA300). Hỗn hợp được tiếp tục ly tâm trong 30 phút, 4000 vòng/phút (Rotofix 32A). Phần dung dịch trong được lọc bằng syrinse filter (PES, 0,45 μm) và đo màu (Pt-Co) bằng máy so màu quang phổ UV-VIS (Shimadzu UV1800).

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Tính chất hóa lý cơ bản của vật liệu

Một số tính chất hóa lý cơ bản của BC600 và BC600-mag-nZVI, bao gồm sản lượng than, pH, pH<sub>ZPC</sub>, hàm lượng tro, và diện tích bề mặt riêng (SSA) theo B.E.T., được trình bày trong **Bảng 3**. Kết quả cho thấy SSA của than trấu ban đầu (BC600) cao hơn so với SSA của than trấu đã biến tính (BC600-mag-nZVI), đạt giá trị

là 172,15 so với 142,72 m<sup>2</sup>/g, tương ứng. Điều này có thể do sự lắng kết của hạt nano sắt lên bề mặt hay khuếch tán vào bên trong cấu trúc lỗ xốp của hạt than và kết quả là làm che lấp các khe hở/lỗ xốp của hạt than. Bằng chứng cho thấy sự lắng kết của các hạt nano sắt hóa trị zero lên cấu trúc hạt than được trình bày trong **Hình 2**. Các kết quả SSA của nghiên cứu này tương đối thấp hơn so với giá trị SSA của than trấu đã được công bố bởi Claoston và cộng sự<sup>12</sup> là 261,72 m<sup>2</sup>/g. Điều này có thể do nhiệt độ nhiệt phân của Claoston và cộng sự cao hơn (650 °C). Giá trị pH của BC600 đo được ở mức 10,09 cho thấy vật liệu này có tính kiềm. Giá trị này cũng có thể so sánh được với giá trị pH của than trấu ở 650 °C được công bố bởi Claoston và cộng sự<sup>12</sup> là 8,88. Theo giải thích của các tác giả này<sup>12</sup> thì pH của than sẽ gia tăng theo sự gia tăng nhiệt độ nhiệt phân. Điều này là do chất khoáng bắt đầu tách ra khỏi mạng lưới huỷ cơ của sinh khối khi tro được hình thành ở nhiệt độ cao hơn 350 °C<sup>29</sup>. Giá trị pH ở điểm điện tích zero (hay còn gọi là điểm đẳng điện), pH<sub>PZC</sub> của BC600 được xác định là 7,8. Giá trị này tương đương với giá trị 7,75 của than hoạt tính được công bố bởi Claoston và cộng sự<sup>12</sup>. Thông số pH<sub>ZPC</sub> phản ánh giá trị pH mà ở đó điện tích ở bề mặt của chất rắn được xem là trung hòa về điện tích (hay không tích điện). Giá trị này giữ vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các thành phần ion trong dung dịch lên bề mặt chất rắn này<sup>28</sup>. Sản lượng của BC600 được xác định là 36,1 %. Giá trị này phù hợp với sản lượng tạo than trấu ở 650 °C đã được công bố bởi Claoston và cộng sự<sup>12</sup> là 29,02 %. Sản lượng tạo than sẽ giảm khi nhiệt độ nhiệt phân gia tăng. Hàm lượng tro của BC600 được xác định là 35,1 %. Giá trị này cũng nằm trong khoảng giá trị hàm lượng tro từ 30,3 đến 38,1 % của than trấu đã được công bố<sup>12</sup>. Nhìn chung, khi nhiệt độ nhiệt phân gia tăng sẽ làm bay hơi các thành phần lignocellulose của sinh khối (trấu) và điều này có thể làm hàm lượng tro gia tăng<sup>12,29</sup>.

Hình dáng của BC600, nZVI và BC600-mag-nZVI được xem xét qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với độ phóng đại x 100.000 lần (**Hình 2**). Hình 1a cho thấy hình dáng bên ngoài của hạt than trấu. Hình 1b cho thấy hình dáng của hạt nZVI với có dạng hình phiến với cạnh dài khoảng 20 – 50 nm và bề rộng khoảng 5 – 10 nm. Hình dáng này khác với dạng hình cầu của hạt nZVI đã được công bố bởi Zhang và cộng sự<sup>25</sup>. Và **Hình 2c** cho thấy cấu trúc của hạt than có sự lắng kết của hạt nZVI lên bề mặt hạt than.

### Hiệu quả khử màu của BC600-mag-nZVI đối với màu vàng RY145, đỏ RR195, và xanh RB19

Kết quả cho thấy than trấu từ tính kết hợp nZVI (BC600-m-nZVI) có khả năng khử đáng kể độ màu trong dung dịch nhuộm, đạt hiệu quả đến gần 100% (tương ứng với độ màu giảm còn 0 Pt-Co) đối với các loại thuốc nhuộm hoạt tính vàng RY145 và đỏ RR195, và hơn 71% (tương ứng với độ màu giảm còn 116 Pt-Co) đối với thuốc nhuộm hoạt tính xanh RB19 (**Hình 3**).

Xem xét khả năng khử màu vàng RY145, hiệu quả khử màu có thể được phân chia thành 2 giai đoạn: liều lượng thấp ( $\leq 0,50$  kg/m<sup>3</sup>) và liều lượng cao ( $> 0,50$  kg/m<sup>3</sup>) (**Hình 4a**). Trong giai đoạn liều lượng thấp, hiệu quả khử màu đã tăng nhanh chóng từ 0 đến 94,59 ± 0,08 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính là 189,19 (R<sup>2</sup> = 0,93), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch cũng giảm đi đáng kể, từ 383,3 còn 20,7 ± 0,3 Pt-Co. Ngược lại, trong giai đoạn liều lượng cao, hiệu quả này đã tăng chậm lại đáng kể hay nói cách khác là đã đạt đến mức ổn định, từ 94,59 ± 0,08 đến 99,73 ± 0,15 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính tương ứng là 10,27 (R<sup>2</sup> = 0,90), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch cũng giảm từ 20,7 ± 0,3 còn 1,04 ± 0,58 Pt-Co. Kết quả này cho thấy BC600-mag-nZVI có thể khử hoàn toàn màu vàng hoạt tính RY145 ra khỏi dung dịch nước thải nhuộm với liều lượng lớn hơn 0,50 kg/m<sup>3</sup>.

Hiệu quả khử màu tối ưu của BC600-m-nZVI đối với màu vàng RY145 được xác định tại điểm cuối của giai đoạn liều lượng thấp với giá trị lên đến 94,59 ± 0,08 % ở liều lượng 0,50 kg/m<sup>3</sup> (**Bảng 4**), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch là 20,72 ± 0,31 Pt-Co. Kết quả này hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu xả thải theo cột A ( $\leq 50$  Pt-Co) QCVN 40:2011/BTNMT.

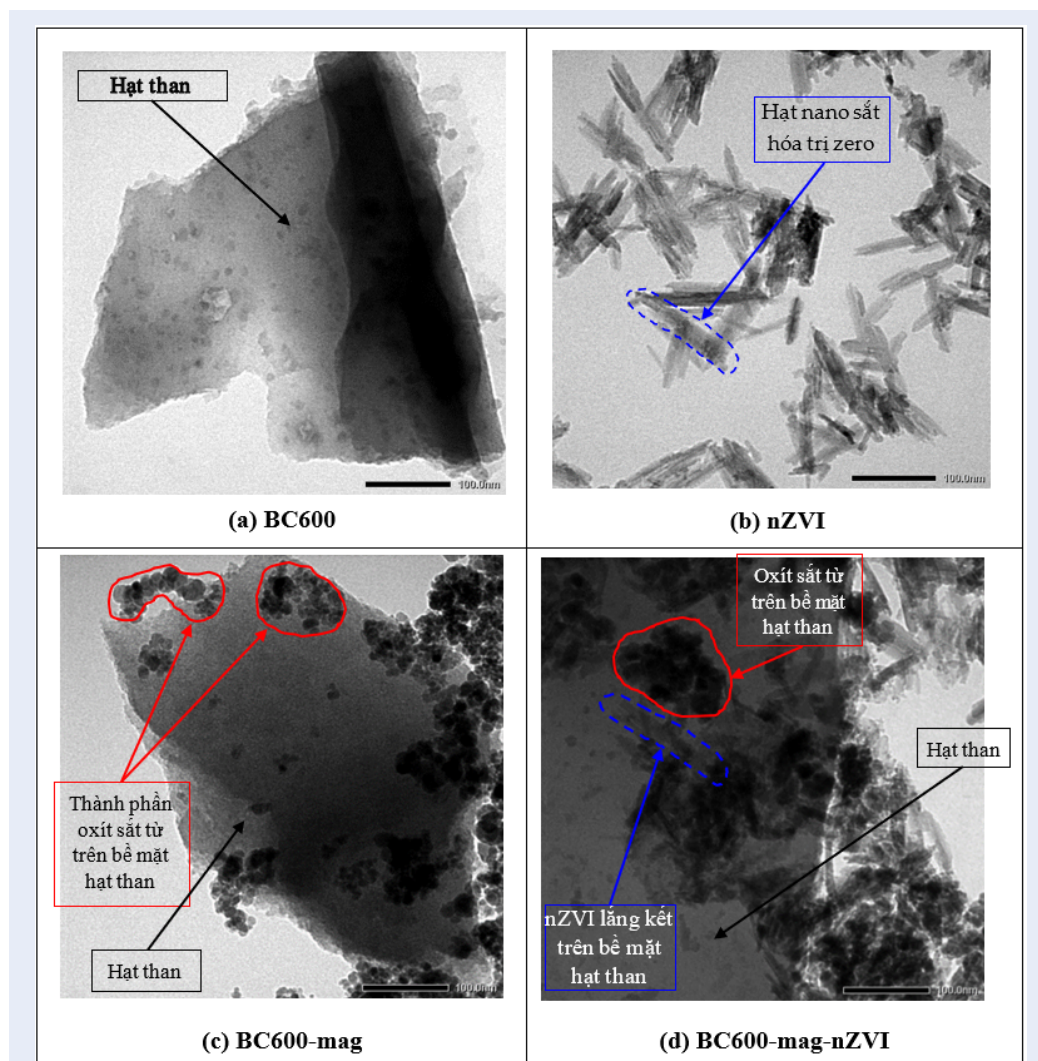
Xem xét khả năng khử màu đỏ RR195, hiệu quả khử màu cũng được phân chia thành 2 giai đoạn: liều lượng thấp ( $\leq 1,50$  kg/m<sup>3</sup>) và liều lượng cao ( $> 1,50$  kg/m<sup>3</sup>) (**Hình 4b**). Trong giai đoạn liều lượng thấp, hiệu quả khử màu đã tăng lên một cách nhanh chóng, từ 0 đến 92,58 ± 1,08 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính là 61,80 (R<sup>2</sup> = 0,97), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch cũng giảm đi đáng kể, từ 398,0 còn 29,5 ± 4,3 Pt-Co. Ngược lại, trong giai đoạn liều lượng cao, hiệu quả này đã tăng chậm lại đáng kể hay nói cách khác là đã đạt đến mức ổn định, từ 92,58 ± 1,08 đến 98,75 ± 0,70 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính tương ứng là 12,33 (R<sup>2</sup> = 1,00), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch cũng giảm từ 29,5 ± 4,3 còn 5,0 ± 2,8 Pt-Co. Kết quả này cũng cho thấy BC600-mag-nZVI có thể khử hoàn



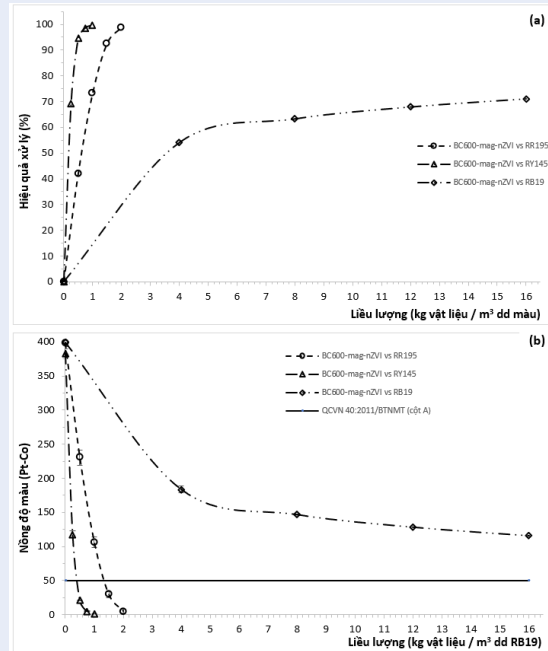
**Bảng 3:** Đặc tính lý hóa của than trấu (BC600) và than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero (BC600-mag-nZVI)

Thông số Vật liệu	Sản lượng (% k.l.)	pH	pH ZPC	Lượng t ro (% k.l.)	B.E.T. SSA (m <sup>2</sup> /g)
BC600	36,1	10,09	7,8	35,1	172,15
BC600-mag- nZVI	k.x.đ.	k.x.đ.	k.x.đ.	k.x.đ.	142,72

k.x.đ. – không xác định ; B.E.T. SSA - diện tích bề mặt riêng Brunauer –Emmett–Teller.



**Hình 2:** Cấu trúc hình dáng của (a) than trấu (BC600), (b) cấu trúc hạt nano sắt hóa trị zero (nZVI), (c) than trấu từ tính (BC-mag), và (d) cấu trúc than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero (BC600-mag-nZVI), được xem từ kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-1400 Transmission Electron Micrographs (JOEL USA Inc., MA, USA ) với độ phóng đại x 5 0.000 lần.



**Hình 3:** Hiệu quả khử màu của than trấu từ tính kết hợp nZVI (BC600-mag-nZVI) đối với các loại thuốc nhuộm hoạt tính vàng RY145, đỏ RR195, và xanh RB19: (a) theo tỷ lệ nồng độ màu đã được xử lý (%) và (b) theo nồng độ màu trong dung dịch (Pt-Co).

**Bảng 4:** Hiệu quả khử màu tối ưu ( $n_{opt}$ , %) của than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero (BC600-mag-nZVI) đối với các thuốc nhuộm hoạt tính vàng RY145, đỏ RR195, và xanh RB19

Vật liệu	Hiệu quả khử màu tối ưu, $n_{opt}$ (%)		
	RY145	RR195	RB19
BC600-m-nZVI	94,59 ± 0,08 (tại 0,50 kg/m <sup>3</sup> )	92,58 ± 1,08 (tại 1,50 kg/m <sup>3</sup> )	63,29 ± 0,81 (tại 8,00 kg/m <sup>3</sup> )

toàn màu đỏ hoạt tính RR195 ra khỏi dung dịch nước thải nhuộm với liều lượng lớn hơn 1,50 kg/m<sup>3</sup>.

Hiệu quả khử màu tối ưu của BC600-m-nZVI đối với màu đỏ được xác định tại điểm cuối của giai đoạn liều lượng thấp với giá trị lên đến 92,58 ± 1,08 % ở liều lượng 1,50 kg/m<sup>3</sup> (Bảng 3), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch giảm còn 29,5 ± 4,3 Pt-Co. Kết quả này cũng đáp ứng được yêu cầu xả thải theo cột A (≤ 50 Pt-Co) của qui chuẩn nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT.

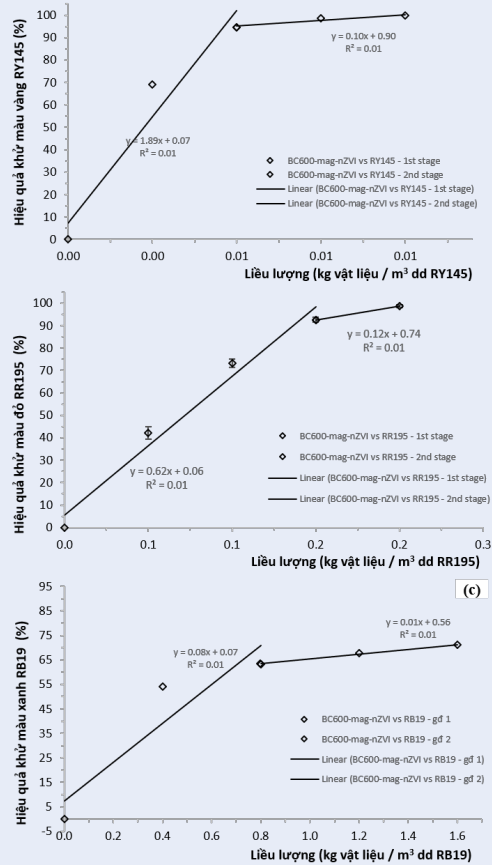
Xem xét khả năng khử màu xanh RB19, hiệu quả khử màu cũng được chia thành 2 giai đoạn: liều lượng thấp (≤ 8,00 kg/m<sup>3</sup>) và liều lượng cao (> 8,00 kg/m<sup>3</sup>) (Hình 4c). Trong giai đoạn liều lượng thấp, hiệu quả khử màu cũng tăng nhanh chóng từ 0 đến 63,29 ± 0,81 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính là 7,91 (R<sup>2</sup> = 0,86), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch cũng giảm đi đáng kể, từ 399,77 còn 146,76 ± 3,23 Pt-Co. Ngược lại, trong giai đoạn liều lượng

cao, hiệu quả này đã tăng chậm lại đáng kể từ 63,29 ± 0,81 đến 71,06 ± 0,77 % với hệ số góc của đường hồi qui tuyến tính tương ứng là 0,97 (R<sup>2</sup> = 0,99), tương ứng với nồng độ màu trong dung dịch đã giảm từ 146,8 ± 3,2 còn 115,7 ± 3,1 Pt-Co.

Kết quả cho thấy hiệu quả khử màu xanh RB19 của BC600-mag-nZVI là đáng kể, đạt 71,06 ± 0,77 %, tương ứng với nồng độ màu giảm đến giá trị 115,7 ± 3,1 Pt-Co với liều lượng 16,00 kg/m<sup>3</sup>. Theo QCVN 40:2011/BTNMT, với mức nồng độ màu sau xử lý này (115,7 Pt-Co), tuy vẫn còn cao hơn yêu cầu xả thải theo cột A (≤ 50 Pt-Co), nó hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu xả thải theo cột B (≤ 150 Pt-Co).

## KẾT LUẬN

Trấu là nguồn sinh khối dồi dào ở Việt Nam có thể được tận dụng để sản xuất than sinh học. Than trấu biến tính với oxit sắt từ và nano sắt hóa trị zero đã cho thấy hiệu quả vượt trội của vật liệu này trong việc khử



**Hình 4:** Hiệu quả khử màu (%) của than trấu từ tính kết hợp nZVI (BC600-mag-nZVI) đối với các thuốc nhuộm hoạt tính (a) vàng RY145; (b) đỏ RR195; và (c) xanh RB19.

màu của các loại thuốc nhuộm hoạt tính vàng RY145, đỏ RR195, và xanh RB19 trong nước thải dệt nhuộm. Khi liều lượng của than biến tính (BC600-mag-nZVI) tăng thì hiệu quả khử màu cũng tăng tương ứng, đạt đến 100% đối với màu vàng RY145 và đỏ RR195 và hơn 70% đối với màu xanh RB19. Hơn nữa sự gắn kết hạt nZVI lên nền BC đã hạn chế được nhược điểm kết khối của vật liệu ZVI và từ đó làm gia tăng hiệu quả khử màu của vật liệu than biến tính với nZVI này. Việc ứng dụng nguồn trấu dồi dào để tạo ra BC-một loại vật liệu hữu cơ, thân thiện môi trường, sẽ góp phần giảm thiểu sự phát thải khí nhà kính vào môi trường.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2017-24-07.

### DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- BC600: Than trấu được nung ở 600 °C trong điều kiện thiếu không khí
- BC600-mag: Than trấu BC600 đã được từ tính hóa
- nZVI: Nano sắt hóa trị zero
- BC600-mag-nZVI: Than trấu từ tính kết hợp nano sắt hóa trị zero
- RY145: Thuốc nhuộm hoạt tính màu vàng
- RR195: Thuốc nhuộm hoạt tính màu đỏ
- RB19: Thuốc nhuộm hoạt tính màu xanh
- QCVN 40:2011/BTNMT: Quy chuẩn Việt Nam 40:2011/Bộ Tài nguyên Môi trường
- TSH: Than sinh học
- BC: Biochar
- TNHH: Trách nhiệm hữu hạn
- SSA: Diện tích bề mặt riêng
- B.E.T.: Brunauer–Emmett–Teller
- Dd: Dung dịch
- ĐHQG-HCM: Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh



## TUYÊN BỐ XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Không có xung đột lợi ích.

## TUYÊN BỐ ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Tất cả các tác giả đều có đóng góp quan trọng trong công trình nghiên cứu này. Nội dung và phương pháp: Trịnh Bảo Sơn; Tham gia thực hiện thí nghiệm: Trịnh Bảo Sơn, Phạm Thị Kiều Chinh, Hà Đoàn Trâm; Viết bản thảo: Trịnh Bảo Sơn; Chỉnh sửa bản thảo theo ý kiến phản biện: Trịnh Bảo Sơn; và Chủ nhiệm dự án: Trịnh Bảo Sơn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lehmann J, Joseph S. Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation. London and New York: Earthscan; 2015. 2nd ed.
- Kleber M, Hockaday W, Nico NP. Characteristics of biochar: macro-molecular properties. In: Johannes L, Stephan J, editors. Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation; 2015. p. 111–137. Earthscan from Routledge.
- Trinh BS, et al. Rice Husk Biochars Modified with Magnetized Iron Oxides and Nano Zero Valent Iron for Decolorization of Dyeing Wastewater. *Processes*. 2019;7(10):660.
- Trinh BS, Werner D, Reid BJ. Application of a full-scale wood gasification biochar as a soil improver to reduce organic pollutant leaching risks. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017;92(8):1928–1937.
- Oliveira LCA, et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*. 2002;40(12):2177–2183.
- Tan XF, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 2016;212:318–333.
- Tseng HH, Su JG, Liang C. Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(2):500–506.
- Safarik I, et al. Magnetically Responsive Activated Carbons for Bio- and Environmental Applications. *International Review of Chemical Engineering*. 2012;4:346–352.
- Thines KR, et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;67:257–276.
- Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;267:194–205.
- Rychoudhury T, Scheytt T. Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. *Water Science & Technology*. 2013;68:1425–1439.
- Claoston N, et al. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Manag Res*. 2014;32(4):331–340.
- FAO, Countries by commodity (Rice paddy). 2017, Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Retrieved 18 Mar 2019.
- Fernandes JJ, et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*. 2016;165:351–359.
- Ghaly A, et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol*. 2014;5(1):1–19.
- Mui ELK, et al. Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):1001–1005.
- Sun L, Wan S, Luo W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. 2013;140:406–413.
- Shu HY, et al. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1):499–505.
- Kalkan NA, et al. Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan coated magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124(1):576–584.
- Nawahwi MZ, Ibrahim Z, Yahya A. Degradation of the Azo Dye Reactive Red 195 by *Paenibacillus* spp. R2. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. 2012;4.
- Özcan A, et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140(1):173–179.
- Castro CS, et al. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):609–614.
- Han Z, et al. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Research*. 2015;70:394–403.
- afak I, Nymbursk K, afakov M. Adsorption of Water-Soluble Organic Dyes on Magnetic Charcoal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1997;69(1):1–4.
- Zhang H, et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006;16:s345–s349.
- Song W, Guo M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;94:138–145.
- Savova D, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*. 2001;21(2):133–142.
- Shah I, et al. Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue: Regeneration and Kinetics Studies. *PLOS ONE*. 2015;10(4):122603–122603.
- Tsai WT, et al. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*. 2012;89(2):198–203.

# Color removal efficiency of rice husk biochar modified with magnetized iron oxides and nano zero valent iron for decolorization of dyeing wastewater

Trinh Bao Son<sup>1,\*</sup>, Pham Thi Kieu Chinh<sup>2</sup>, Ha Doan Tram<sup>2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Institute for Environment and Resources, Vietnam National University Ho Chi Minh city

<sup>2</sup>Tay Nguyen University, Buon Ma Thuot city, Dak Lak, Vietnam

## Correspondence

**Trinh Bao Son**, Institute for Environment and Resources, Vietnam National University Ho Chi Minh city

Email: bao-son.trinh@hcmier.edu.vn

## History

- Received: 11-4-2019
- Accepted: 10-10-2019
- Published: 31-12-2019

DOI : 10.32508/stdjsee.v3i2.478



## Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## ABSTRACT

Rice husk biochar, a rich-carbon material, can be modified with other reactive elements to improve its original properties for organic-contaminant removal efficiency. In this study, rice husk was heated to 600 °C without air in a closed-furnace for producing the rice husk biochar (BC600). BC600 was then magnetized for making an intermediate magnetized rice husk biochar (BC600-mag). Finally, nano zero valent iron (nZVI) was synthesized on BC600-mag for producing magnetized biochar impregnated nZVI (BC600-mag-nZVI). Batch experiments were conducted to investigate color removal efficiency of BC600-mag-nZVI for the reactive dyes yellow (RY145), red (RR195) and blue (RB19) from dyeing solutions with the initial color concentrations of approximately 400 Pt-Co. Results showed that, for RY145 and RR195, the optimum color removal efficiency ( $n_{opt}$ ) achieved the values of 95 and 93% at doses of 0.50 and 1.50 kg BC600-mag-nZVI/m<sup>3</sup> dyeing solution, according to the treated color decreased to 21 and 30 Pt-Co, respectively, which are lower than the allowable discharged standard of column A ( $\leq 50$  Pt-Co) of QCVN 40:2011/BTNMT, while for RB19, the  $n_{opt}$  achieved the values of 63 % at dose of 8.00 kg BC600-mag-nZVI/m<sup>3</sup> dyeing solution, according to the treated color decreased to 147 Pt-Co which is lower than the allowable discharged standard of column B ( $\leq 150$  Pt-Co) of QCVN 40:2011/BTNMT. In addition, with increasing dose of the modified biochars, the color removal efficiency increased accordingly, achieving almost 100% for RY145 and RR195 and over 70% for RB19. It is concluded that the magnetic-nZVI rice husk biochars effectively removed the reactive dyes. In the other hand, the impregnation of nZVI particles on the biochar backbone spatially separates the particles, prevents their aggregation and therefore enhances their reactivity This study therefore proposes a new application of rice husk biochar modified with magnetized iron oxides and zero valent iron decolorization of dyeing wastewater.

**Key words:** biochar, magnetic, nano zero valent iron, reactive dyes, dyeing wastewater

**Cite this article :** Bao Son T, Thi Kieu Chinh P, Doan Tram H. **Color removal efficiency of rice husk biochar modified with magnetized iron oxides and nano zero valent iron for decolorization of dyeing wastewater.** *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 3(2):105-114.