

BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG BIOCHAR BIẾN TÍNH CHITOSAN TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA SAFRANIN-O

Đỗ Thị Mỹ Phượng¹, Nguyễn Thị Thanh Thảo¹, Nguyễn Xuân Lộc^{1,*}

TÓM TẮT

Chitosan (CS) chiết xuất từ vỏ tôm và biochar (BC) nhiệt phân từ trấu đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu hấp phụ chitosan-biochar (CS@BC). Khả năng hấp phụ Safranin-O (SO) trong nước thải của hai loại vật liệu biochar và chitosan-biochar được thực hiện trong các thí nghiệm theo mẻ. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ như pH, khối lượng vật liệu, thời gian và nồng độ ban đầu của SO đã được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khả năng hấp phụ ion SO trong nước của biochar biến tính chitosan tăng lên rõ rệt so với biochar ban đầu, trong cùng một điều kiện thí nghiệm. Ở nồng độ ban đầu của ion SO là 50 mg/L, hiệu suất hấp phụ sau khi biến tính của biochar (90,94%) cao hơn biochar (83,41%). Hiệu quả hấp phụ SO cao nhất ở giá trị pH 6-7. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ sau 240 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy, triển vọng ứng dụng biochar biến tính chitosan trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm Safranin-O.

Từ khóa: Biochar, chitosan-biochar, Safranin-O, chitosan, hấp phụ, trấu, vỏ tôm.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Safranin-O, một loại thuốc nhuộm cation hữu cơ phổ biến, có màu sắc cao và dễ tan trong nước. Sự hiện diện của Safranin-O trong môi trường nước đã trở thành mối đe dọa đối với sức khỏe con người, do nó có thể gây quái thai, ung thư và đột biến gen [1]. Hiện nay, đã có nhiều phương pháp được ứng dụng để loại bỏ Safranin-O ra khỏi nước thải như trao đổi ion, keo tụ, ozon hóa, oxy hóa hóa học và lọc màng. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này có hiệu quả xử lý thấp, do có cấu trúc phức tạp giúp SO bền với ánh sáng, quá trình phân hủy sinh học và quá trình oxy hóa. Thay vào đó, loại bỏ bằng hấp phụ được coi là phương pháp được sử dụng phổ biến, nhờ vào tính đơn giản về kỹ thuật, không tạo ra các sản phẩm phụ có hại và hiệu quả trong việc loại bỏ Safranin-O trong dung dịch [2, 3].

Gần đây, các phương pháp hấp phụ sử dụng biochar làm chất hấp phụ SO đã thu hút được nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu, do tính đơn giản, hiệu quả cao và dễ sử dụng [4]. Hơn nữa, đây là vật liệu tiết kiệm chi phí, không độc hại và thân thiện với môi trường, được tổng hợp từ nhiều nguồn nguyên liệu sinh khối chất thải, chủ yếu là phế phẩm nông nghiệp và lâm nghiệp, như cây cọ dầu, rơm lúa mì, vỏ đậu phộng và vỏ trấu [5, 6]. Việc sử dụng sinh khối

chi phí thấp để sản xuất biochar ứng dụng trong xử lý nước thải, không chỉ làm giảm sự phụ thuộc vào các chất hấp phụ đắt tiền như nhựa thông và hydrogel, mà còn giúp thúc đẩy một môi trường bền vững và ít chất thải hơn [7]. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm của biochar phụ thuộc vào loại nguyên liệu và điều kiện nhiệt phân. Biochar chưa biến tính, nhiệt phân trực tiếp từ nguyên liệu sinh khối, có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm như các chất hữu cơ và kim loại nặng tương đối thấp [8]. Các phương pháp biến tính biochar khác nhau được áp dụng, trong đó, việc kết hợp biochar và chitosan là phương pháp được sử dụng phổ biến nhằm bổ sung các nhóm chức bề mặt, tăng cường khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm của biochar [9]. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu nào thực hiện việc sử dụng chitosan điều chế từ vỏ tôm sú để biến đổi bề mặt của biochar từ vỏ trấu cũng như ứng dụng vật liệu tổ hợp chitosan-biochar trong hấp phụ Safranin-O trong môi trường nước. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc sử dụng vỏ tôm để tạo chitosan, sử dụng vỏ trấu để tạo biochar và kết hợp biochar với chitosan để tạo ra một vật liệu hấp phụ tổ hợp chitosan-biochar. Để đánh giá và so sánh khả năng ứng dụng của vật liệu biochar biến tính với chitosan so với biochar nguyên sinh (chưa biến tính), cả hai loại vật liệu hấp phụ là biochar và chitosan-biochar được tiến hành các thí nghiệm song song trong các thí nghiệm hấp phụ Safranin-O theo mẻ, dưới ảnh hưởng của các yếu tố như pH dung dịch, khối lượng vật liệu, thời gian hấp phụ và nồng độ Safranin-O ban đầu.

¹ Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Email: nxloc@ctu.edu.vn

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu thí nghiệm

Điều chế biochar: trấu (giống lúa 5451 của vụ đông xuân, thu mua từ tỉnh Vĩnh Long) sau khi thu về được rửa sạch bằng nước máy và nước cất nhiều lần để loại bỏ bụi bẩn và tạp chất, đem phơi khô ngoài ánh sáng mặt trời đến khi độ ẩm còn lại khoảng 17%, theo quy trình được mô tả trước đó [6].

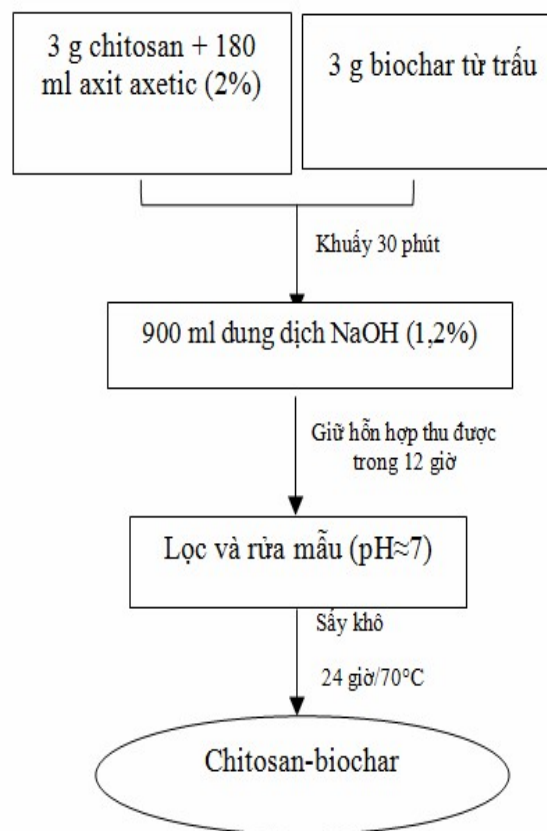
Trấu sau khi phơi khô sẽ được nghiền thành bột, tiếp đến ép bột trấu thành viên. Các viên trấu sau đó được đem đi nhiệt phân trong lò nung (Model VMF 165, Yamada Denki, Adachi, Tokyo, Nhật Bản) ở nhiệt độ 500°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong 2 giờ trong môi trường khí trơ nitơ. Sau khi làm nguội ở nhiệt độ phòng, sản phẩm sau nhiệt phân được nghiền nhỏ, sàng đến kích thước hạt yêu cầu (<0,075 mm), rửa bằng dung dịch HCl 0,1M và nước cất cho đến khi pH của dung dịch từ 6,0 đến 7,0. Sau đó, mẫu được làm khô qua đêm ở 80°C và bảo quản trong chai thủy tinh đậy kín cho đến khi được sử dụng.

Chiết xuất chitosan từ vỏ tôm: vỏ tôm tươi (thu mua từ Công ty TNHH Hải sản Việt Hải, tỉnh Hậu Giang) được rửa sạch, đem sấy khô rồi nghiền. Các bước sau đó được thực hiện theo các quy trình tách chiết chitin và chitosan từ vỏ tôm [10, 11, 12].

Vỏ tôm trước tiên được khử protein bằng dung dịch NaOH 5%, khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ 95°C thu được vỏ tôm đã khử protein. Sau khi khử protein sẽ tiến hành khử khoáng bằng dung dịch HCl 0,25M và khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Qua 2 giai đoạn khử protein và khử khoáng, tiếp đến là giai đoạn khử màu bằng dung dịch NaOH 0,315% và khuấy trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, thu được chitin. Khuấy chitin với dung dịch NaOH 50% trong 1 giờ với nhiệt độ 120°C. Rửa hỗn hợp bằng nước cất đến pH trung tính, sấy mẫu chitosan ở nhiệt độ 60°C đến khi mẫu khô hoàn toàn.

Điều chế chitosan – biochar: sau khi chế tạo được biochar từ vỏ trấu và chiết xuất chitosan từ vỏ tôm, sẽ tiến hành điều chế vật liệu hấp phụ tổ hợp chitosan-biochar theo quy trình được thể hiện trên hình 1 [8]. Đầu tiên, cho 3 g chitosan hòa tan trong 180 mL axit axetic (2%), sau đó, thêm vào 3 g biochar chưa biến tính. Khuấy đều hỗn hợp trong 30 phút ở nhiệt độ môi trường. Kế tiếp, thêm từng giọt huyền phù đồng nhất chitosan-biochar trong axit axetic vào 900 ml dung dịch NaOH (1,2%) trong khoảng 2 giờ

và giữ huyền phù thu được trong 12 giờ. Sau đó, chất rắn được lọc qua giấy lọc Whatman No.1, rồi rửa mẫu thu được bằng nước cất để loại bỏ lượng NaOH dư (pH≈7). Mẫu sau lọc được sấy khô trong 24 giờ ở 70°C, mẫu thu được gọi là vật liệu tổ hợp chitosan-biochar.



Hình 1. Quy trình tạo chitosan-biochar [8]

2.2. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho thí nghiệm bao gồm: safranin-O, axit hydrochloric (HCl), natri hydroxide (NaOH), natri chloride (NaCl) và axit axetic (CH₃COOH) (xuất xứ Trung Quốc).

Chuẩn bị dung dịch chuẩn Safranin-O 1.000 mg/L: hòa tan 0,2 g SO vào bình định mức 200 mL, tráng nước cất tới vạch, sau đó sử dụng máy khuấy từ để làm tan hoàn toàn lượng Safranin-O.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Khả năng hấp phụ của biochar và chitosan-biochar đối với SO trong dung dịch đã được đánh giá trong các thí nghiệm hấp phụ theo mẻ. Tất cả các phép thử hấp phụ được tiến hành lặp ba lần và lấy kết quả trung bình. Trong một thí nghiệm điển hình, một lượng cố định của chất hấp phụ và 50 mL dung dịch SO được thêm vào ống ly tâm. Các bình được

khuấy trong máy lắc ở tốc độ 60 vòng/phút ở điều kiện phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) trong một thời gian cố định. Các dung dịch được lọc bằng giấy lọc Whatman. Sau khi lọc, SO còn lại trong dung dịch được phân tích bằng máy đo quang phổ.

Để xác định các điều kiện thí nghiệm thích hợp, một loạt các thí nghiệm đã được thực hiện với sự thay đổi của pH dung dịch (2 - 10), khối lượng vật liệu hấp phụ (0,1 - 3 g), nồng độ SO (10 - 200 mg/L) và thời gian tiếp xúc (1 - 720 phút).

Lượng SO bị hấp phụ (Q_e , mg/g) được xác định theo phương trình sau:

$$Q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Hiệu suất hấp phụ của vật liệu:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} (\%)$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (L); m là khối lượng chất hấp phụ (g); C_0 là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ban đầu (mg/L); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch cân bằng (mg/L).

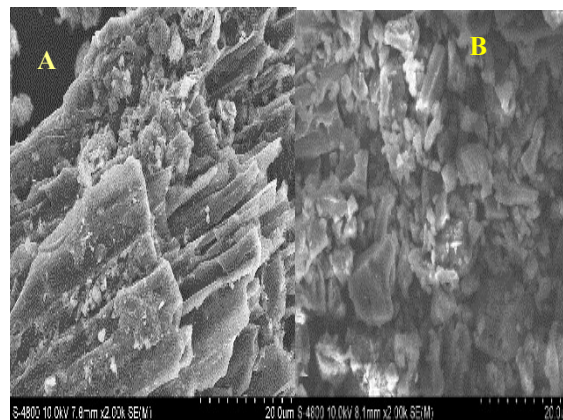
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng bề mặt vật liệu Fe_3O_4 -biochar

3.1.1. Ảnh SEM bề mặt vật liệu

Kết quả chụp ảnh SEM bề mặt của vật liệu biochar và chitosan-biochar được thể hiện trên hình 2. Biochar từ trấu chưa biến tính có cấu trúc tương đối lỗ xốp khá phát triển, các mao quản nằm song song và xếp sát nhau với đường kính các mao quản khác nhau (Hình 2A). Trong khi đó, ảnh SEM của

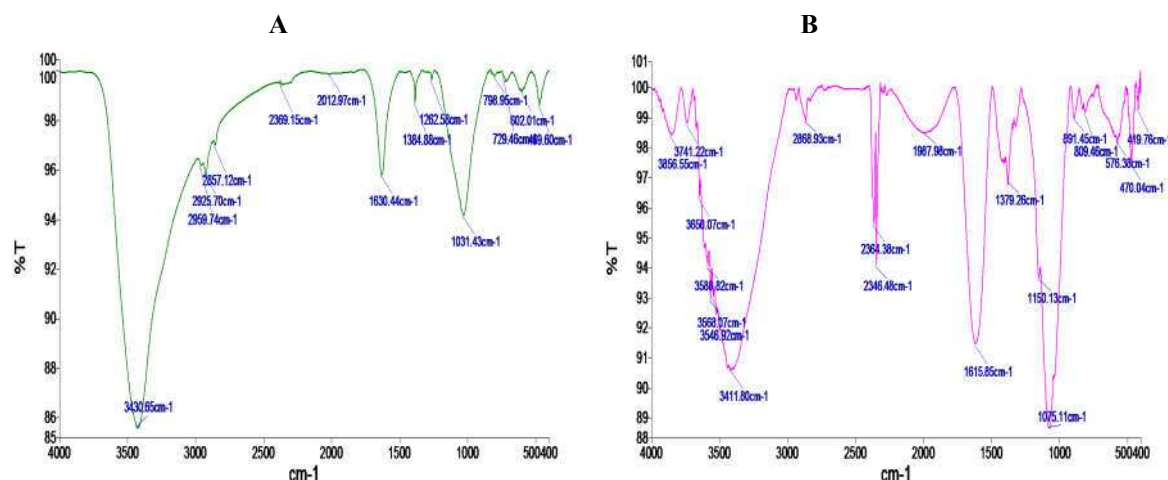
vật liệu chitosan-biochar cho thấy cấu trúc lỗ xốp của biochar ban đầu đã bị phá vỡ hoàn toàn và hình thành các hạt có kích thước khác nhau, hình dạng không đều, vô định hình, thô và sắp xếp một cách ngẫu nhiên (Hình 2B).



Hình 2. Ảnh SEM của biochar (A) và chitosan-biochar (B)

3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

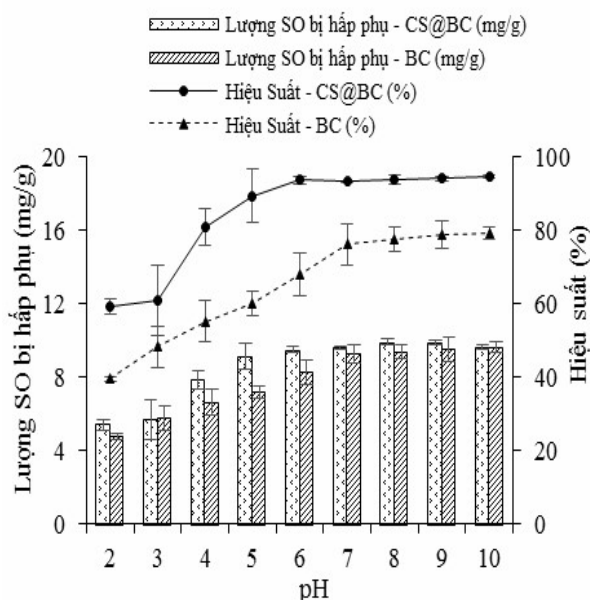
Kết quả phân tích FTIR của biochar và chitosan-biochar được trình bày trong hình 3. Phổ FT-IR của biochar từ trấu (Hình 3A) cho thấy, ở các đỉnh 3430 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ và 1031 cm^{-1} lần lượt là dao động của nhóm $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$ và $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [6]. Ở đỉnh 798 cm^{-1} là dao động của nhóm $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [2]. Trong khi đó, phổ FT-IR của chitosan-biochar (Hình 3B) cho thấy, ngoài các nhóm chức xuất hiện như trên phổ FT-IR của biochar còn xuất hiện thêm các nhóm chức khác. Trong đó, đặc trưng nhất là dao động của nhóm $\text{N}-\text{H}$ tại các đỉnh 3856 cm^{-1} và 3741 cm^{-1} ; đỉnh 2346 cm^{-1} và 1615 cm^{-1} [11].



Hình 3. Phổ FTIR của Biochar (A) và Chitosan-biochar (B)

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ SO của hai vật liệu hấp phụ chitosan-biochar và biochar được khảo sát ở các giá trị pH khác nhau (pH từ 2 đến 10), được tiến hành với 3 lần lặp lại. Giá trị của pH dung dịch được kiểm soát bằng cách thêm NaOH 1M và HCl 1M. Trong thí nghiệm này, các yếu tố khác như thời gian hấp phụ (120 phút), khối lượng vật liệu (0,2 g) và nồng độ SO ban đầu (50 mg/L) được giữ cố định ở tất cả các nghiệm thức. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

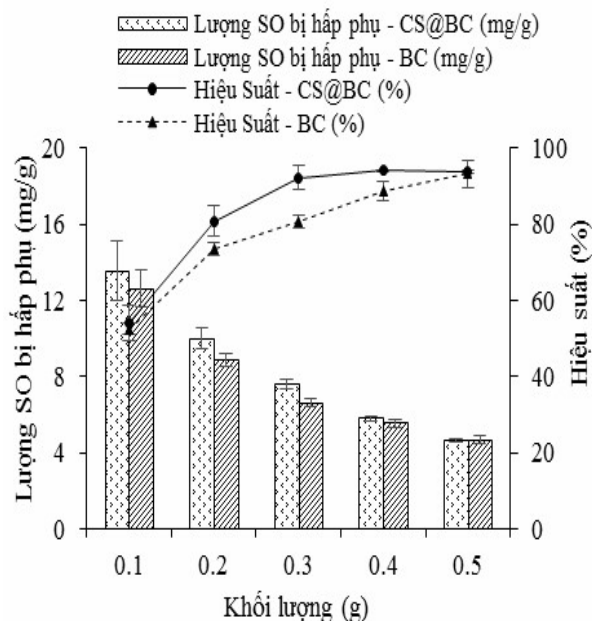
Hiệu suất hấp phụ SO của chitosan-biochar và biochar có xu hướng tăng và tỷ lệ thuận với sự thay đổi giá trị pH dung dịch. Có thể nhận thấy rằng, hiệu suất hấp phụ SO tăng nhanh khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 5. Khi pH của dung dịch thay đổi từ 6 đến 10 thì hiệu suất hấp phụ SO tăng nhưng thay đổi không đáng kể. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ SO bởi chitosan-biochar tăng từ 59,30% tại pH = 2 lên 89,42% tại pH = 5, với lượng SO bị hấp phụ tăng tương ứng từ 5,41 mg/g lên 9,15 mg/g. Khi tiếp tục tăng pH của dung dịch lên giá trị lớn hơn 6 thì hiệu suất hấp phụ tiếp tục tăng nhưng tăng không đáng kể ở mức trên 93%, với lượng SO bị hấp phụ khoảng 9 mg/g. Tương tự với chitosan-biochar, phần trăm hấp phụ SO bởi biochar tăng dần từ 39,53% (ở pH = 2) lên đến 60,03% (ở pH = 5). Tiếp tục tăng pH từ 6 đến 10 thì hiệu suất hấp phụ tiếp tục tăng từ 68,00% lên đến 79,24%. Do

đó, pH = 6 được xác định là pH thích hợp cho quá trình hấp phụ SO bởi biochar và chitosan-biochar.

Hiệu suất hấp phụ SO chủ yếu bị ảnh hưởng bởi điện tích trên bề mặt chất hấp phụ [3]. Giá trị pH_{pzc} của chitosan-biochar được tìm thấy trong thực nghiệm là 7,26 và của biochar là 6,48. Trong điều kiện $pH > pH_{pzc}$, bề mặt của chất hấp phụ tích điện âm, điều này có lợi cho sự kết hợp giữa chất hấp phụ với các thuốc nhuộm cation. Khi $pH < pH_{pzc}$, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương, lực đẩy giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử SO tăng, do đó khả năng hấp phụ giảm [13].

3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ

Các thí nghiệm ở các liều lượng chất hấp phụ khác nhau (0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g; 0,5 g) đã được tiến hành. Các yếu tố như pH $\approx$ 6 (đã được xác định ở mục 3.2), thời gian hấp phụ (120 phút) và nồng độ SO ban đầu (50 mg/L) được giữ cố định ở tất cả các nghiệm thức. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ

Khi tăng khối lượng của biochar và chitosan-biochar sẽ làm giảm lượng SO bị hấp phụ, trong khi đó, hiệu suất hấp phụ SO có xu hướng tăng và tỷ lệ thuận với sự thay đổi khối lượng chất hấp phụ. Khi

tăng khối lượng biochar từ 0,1 g đến 0,5 g thì lượng SO bị hấp phụ giảm từ 12,63 mg/g xuống 4,69 mg/g, và hiệu suất tăng từ 52,49% đến 93,20%. Tương tự, khi tăng khối lượng chitosan-biochar từ 0,1 g đến 0,5 g thì lượng SO bị hấp phụ cũng giảm từ 13,56 mg/g xuống 4,63 mg/g và hiệu suất tăng từ 53,93% đến 93,77%. Hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm SO khi tăng liều lượng chất hấp phụ là do số lượng các vị trí hoạt động, cũng như diện tích bề mặt của chất hấp phụ tăng nên cung cấp nhiều vị trí liên kết hơn để hấp phụ [15].

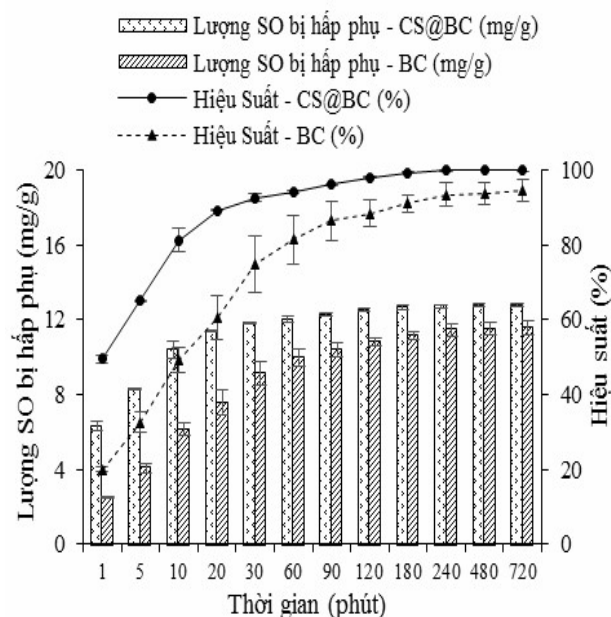
Hiệu suất loại bỏ SO của chitosan-biochar và biochar tăng nhanh ở liều lượng từ 0,1 g đến 0,2 g. Đối với chitosan-biochar, phần trăm loại bỏ là 53,93%; 80,73% và đối với biochar là 52,49%; 73,36%. Tuy nhiên, quá trình loại bỏ SO có xu hướng ổn định ở liều lượng chất hấp phụ lớn hơn 0,3 g. Để đảm bảo lượng SO bị hấp phụ ở mức độ hợp lý nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất hấp phụ của biochar và chitosan-biochar, khối lượng 0,2 g được chọn là khối lượng phù hợp cho thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ

Các thí nghiệm ở các thời gian hấp phụ khác nhau (1; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 480; 720 phút) đã được tiến hành với 3 lần lặp lại. Các yếu tố như pH $\approx$ 6 và m = 0,2 g (đã được xác định ở mục 3.2, 3.3) và nồng độ SO ban đầu (50 mg/L) được giữ cố định ở tất cả các nghiệm thức. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 6.

Hiệu suất hấp phụ và lượng SO bị hấp phụ bởi biochar và chitosan-biochar đều tăng và tỷ lệ thuận với sự thay đổi của thời gian (1 – 720 phút). Đối với chitosan-biochar, trong 1 phút đến 10 phút đầu tiên, lượng SO bị hấp phụ tăng nhanh từ 6,31 mg/g đến 10,37 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng từ 49,45% đến 81,31%. Tốc độ hấp phụ sau đó tăng chậm trong khoảng thời gian từ 20 phút đến 720 phút, với lượng SO bị hấp phụ tăng từ 11,37 mg/g đến 12,75 mg/g, hiệu suất hấp phụ đạt được lớn hơn 89%. Đối với biochar, lượng SO bị hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu, tăng từ 2,52 mg/g đến 9,14 mg/g, với hiệu suất hấp phụ tăng từ 19,98% đến 74,68%. Khi tăng thời

gian từ 60 phút – 720 phút, lượng SO bị hấp phụ tăng chậm từ 9,96 mg/g đến 11,58 mg/g, với hiệu suất dao động từ 81,36% đến 94,56%. Có thể giải thích xu hướng này như sau: tốc độ hấp phụ SO xảy ra trong giai đoạn đầu tăng nhanh là do số lượng vị trí hấp phụ có sẵn trên chất hấp phụ nhiều, do đó, nồng độ gradient giữa chất hấp phụ trong dung dịch và chất hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ tăng. Sau đó, các vị trí hoạt động này dần bị lấp đầy, sự hấp phụ trở nên chậm lại do sự kết tụ của các phân tử SO ở bề mặt chất hấp phụ [6].



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ

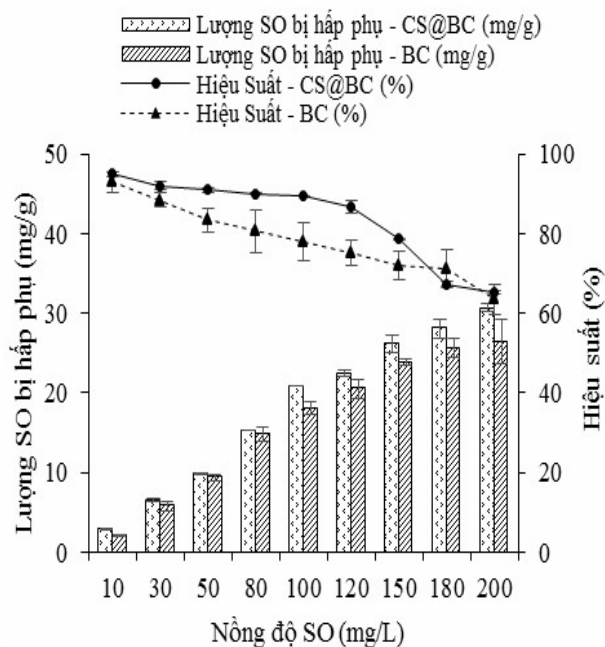
Trong thí nghiệm này, thời gian thích hợp cho sự hấp phụ SO trên chitosan-biochar và biochar đạt trạng thái cân bằng là 240 phút. Ở cùng thời gian đạt trạng thái cân bằng 240 phút, chitosan-biochar cho hiệu quả hấp phụ SO tốt hơn biochar. Cụ thể, lượng SO bị hấp phụ bởi chitosan-biochar ở thời gian 240 phút là 12,73 mg/g, với hiệu suất là 99,80%, cao hơn so với BC là 11,44 mg/g, với hiệu suất là 93,43%.

3.5. Ảnh hưởng của nồng độ Safranin-O đến khả năng hấp phụ

Các thí nghiệm ở các nồng độ SO ban đầu khác nhau (10; 30; 50; 80; 100; 120; 150; 180; 200 mg/L) đã được tiến hành với 3 lần lặp lại. Các yếu tố khác như pH $\approx$ 6; khối lượng vật liệu 0,2 g và thời gian hấp phụ (240 phút) (đã được xác định ở các mục 3.2; 3.3 và

3.4) được giữ cố định ở tất cả các nghiệm thức. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 7.

Trong thí nghiệm này, sự thay đổi của nồng độ SO ban đầu cũng ảnh hưởng khá lớn đến quá trình hấp phụ. Lượng SO bị hấp phụ có xu hướng tăng và tỷ lệ thuận với sự thay đổi của nồng độ SO ban đầu, trong khi hiệu suất hấp phụ SO có xu hướng ngược lại. Khi nồng độ SO ban đầu tăng từ 10 mg/L đến 100 mg/L, lượng SO bị hấp phụ cũng tăng nhanh (tăng từ 2,87 mg/g đến 20,81 mg/g đối với chitosan-biochar và tăng từ 2,13 mg/g đến 18,07 mg/g đối với biochar). Ở nồng độ thấp (10 – 100 mg/L), lượng SO bị hấp phụ tăng nhanh do số lượng của các vị trí liên kết có sẵn trên bề mặt chất hấp phụ nhiều hơn số lượng các phân tử SO, dẫn đến sự chiếm đóng không hoàn toàn các vị trí hoạt động. Tuy nhiên, khi tăng dần nồng độ SO ban đầu từ 120 mg/L đến 200 mg/L thì lượng hấp phụ SO tăng nhưng không đáng kể, tăng từ 22,52 mg/g đến 30,64 mg/g đối với chitosan-biochar và tăng từ 20,54 mg/g đến 26,50 mg/g đối với biochar.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ Safranin-O đến khả năng hấp phụ

Ngược lại, hiệu suất hấp phụ lại giảm khi nồng độ SO ban đầu tăng. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ SO đã giảm từ 94,95% xuống 65,21% đối với chitosan-biochar

và giảm từ 93,03% xuống 63,53% đối với biochar, khi nồng độ SO tăng từ 10 đến 200 mg/L. Điều này được cho là do ở nồng độ SO thấp, tất cả các phân tử SO tồn tại trong môi trường hấp phụ có thể có thể tương tác hoàn toàn với các vị trí hoạt động, do đó hiệu suất hấp phụ ban đầu cao hơn [14].

Nhìn chung, ở các giá trị nồng độ SO ban đầu khác nhau, chitosan-biochar đều cho thấy khả năng loại bỏ SO cao hơn so với biochar. Ở nồng độ SO ban đầu là 50 mg/L, hiệu suất hấp phụ SO của chitosan-biochar đạt được là 90,94%, cao hơn hiệu suất đạt được bởi biochar với 83,41%.

Tóm lại, trong cùng điều kiện thí nghiệm về pH, khối lượng vật liệu, thời gian hấp phụ và nồng độ SO thì đều cho thấy sự kết hợp biochar với chitosan đã làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu biochar nguyên sinh. Có thể dự đoán rằng sự tăng cường này xảy ra là do sự gia tăng số lượng nhóm chức trên bề mặt biochar sau khi cho chitosan liên kết lên bề mặt biochar, cụ thể là nhóm $-NH_2$ và $-OH$ có được trong cấu trúc của chitosan. Các nhóm chức này có khả năng tạo liên kết với các cation thuốc nhuộm, làm các phân tử SO được hấp phụ nhiều hơn trên bề mặt chitosan-biochar [15].

4. KẾT LUẬN

Các yếu tố như pH dung dịch, khối lượng vật liệu hấp phụ, thời gian hấp phụ và nồng độ SO ban đầu ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ SO của biochar và chitosan-biochar. Điều kiện thích hợp cho quá trình hấp phụ SO ở biochar và chitosan biochar là $m = 0,2g$; $pH = 6$; nồng độ SO ban đầu là 50 mg/L. Sự hấp phụ đạt trạng thái bão hòa trong 240 phút ở cả hai loại vật liệu biochar và chitosan-biochar. Trong cùng một điều kiện thí nghiệm, vật liệu hấp phụ tổng hợp biochar biến tính chitosan có khả năng hấp phụ SO tốt hơn biochar nguyên sinh.

LỜI CẢM ƠN

Để tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, mã số: T2022-60.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hayat, K., Gondal, M. A., Khaled, M. M., Yamani, Z. H. and Ahmed, S. (2011). Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3): 1226–1233.
- Wang, Y., Wang, H., Peng, H., Wang, Z., Wu, J. and Liu, Z. (2018). Dye Adsorption from Aqueous Solution by Cellulose/chitosan Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Fibers Polym*, 19: 340–349.
- Vidovix, T. B., Quesada, H. B., Bergamasco, R., Vieira, M. F., and Vieira, A. M. S. (2021). Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract. *Environmental Technology*, 1–17.
- Maurya, N. S. and Mittal, A. K. (2013). Removal mechanism of cationic dye (Safranin O) from the aqueous phase by dead macro fungus biosorbent. *Water Science & Technology*, 68(5): 1048 – 1054.
- Chin, J. F., Heng, Z. W., Teoh, H. C., Chan Chong, W. and Pang, Y. L. (2021). A review on recent development of magnetic biochar crosslinked chitosan on heavy metal removal from wastewater Modification, application and mechanism. *Chemosphere*, 1 – 114.
- Phuong, D. T. M., Loc, N. X. and Miyanishi, T. (2019). Efficiency of dye adsorption by biochars produced from residues of two rice varieties, Japanese Koshihikari and Vietnamese IR50404. *Desalination and Water Treatment*, 165: 333–351.
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P. and Bhatnagar. (2020). Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review. *Water*, 12: 3561.
- Zhou, Y., Gao, G., Zimmerman, A. R., Fang, J., Sun, Y. and Cao, X. (2013). Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*, 231: 512–518.
- Sheth, Y., Dharaskar, S., Khalid, M. and Sonawane, S. (2021). An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43: 100951.
- No, Hong K., Meyers, Samuel P. and Lee, Keun S. (1989). Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(3): 575–579.
- Dewage, B. N., Fowler, Ruth E., Pittman, Charles U., Mohan, D. and Mlsna, T. (2018). Lead (Pb²⁺) sorptive removal using chitosan-modified biochar: batch and fixed-bed studies. *RSC Advances*, 8(45): 25368–25377.
- Radwan, Mohamed A., Farrag, Samia A. A., Abu-Elamayem, Mahmoud M. and Ahmed, Nabila S. (2012). Extraction, characterization, and nematocidal activity of chitin and chitosan derived from shrimp shell wastes. *Biology and Fertility of Soils*, 48(4): 463–468.
- Ahmad, A., Khan, N., Giri, B. S., Chowdhary, P. and Chaturvedi, P. (2020). Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 306: 123202.
- Shabani, H., Delavar, M. A. and Fardood, S. T. (2019). Sorption of cd (II) ions by chitosan modified peanut shell biochar from aqueous solution. *Advances in Environmental Technology*, 4: 203-211.
- Nehaba, S. S., Abdullah, R. H., Oda. A. M., Omran, A. R and Mottadleb, A. S. (2019). Evaluation of the Efficiency of Tea waste powder to Remove the Safranin O dye Compared to the Activated Carbon as adsorbent. *Oriental journal of chemistry*, 35(3): 1201-1207.

**PRELIMINARY ASSESSMENT ON THE APPLICATION OF CHITOSAN-MODIFIED BIOCHAR
FOR SAFRANIN-O REMOVAL FROM WATER**

Do Thi My Phuong, Nguyen Thi Thanh Thao, Nguyen Xuan Loc

Summary

Chitosan extracted from shrimp shell and biochar derived from rice husk were used to synthesize chitosan-modified biochar. Adsorbent materials including biochar and chitosan-modified biochar were used to evaluate their adsorption capacity toward Safranin-O (SO) in aqueous solution, using batch adsorption experiment. Several parameters such as pH solution, material dosage, adsorption time, and initial SO concentration were studied. Results showed that, under the similar experimental conditions, the adsorption capacity of chitosan-modified biochar was higher than that of unmodified biochar. At the initial SO concentration of 50 mg/L, the adsorption efficiency of chitosan-modified biochar (90.94%) was higher than that of biochar (83.41%). The adsorption efficiencies were better at neutral pH of 6.7. The SO adsorption equilibrium was reached after 240 min of contact time. The results of the study indicated that, chitosan-modified biochar can have extensive application prospects in the treatment of highly colored wastewater containing variety of dyes, including Safranin-O.

Keywords: *Biochar, chitosan-biochar, Safranin-O, chitosan, adsorption, rice husk, shrimp shell.*

Người phản biện: PGS.TS. Phạm Quang Hà

Ngày nhận bài: 15/5/2022

Ngày thông qua phản biện: 5/9/2022

Ngày duyệt đăng: 12/9/2022