ISSN 2354-0575

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ BÃ MÍA ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO XỬ LÝ NIKEN TRONG NƯỚC

Phan Thị Uyên Nhung, Lê Thành Huy, Chu Thị Thu Hiền

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 08/04/2019
Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 07/05/2019
Ngày bài báo được duyệt đăng: 16/05/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo thành công Than sinh học (TSH) với vật liệu ban đầu là bã mía. Đặc tính của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Hình ảnh SEM cho thấy vật liệu chế tạo được có chứa nhiều lỗ xốp. Kết quả phổ EDS cho thấy có sự thay đổi đáng kể về thành phần nguyên tố của TSH so với nguyên liệu ban đầu. Phổ FTIR chỉ ra rằng vật liệu chế tạo được có chứa các nhóm chức bề mặt như -OH, -COO, =C=O,... Thử nghiệm khả năng tách loại Niken trong nước của mẫu vật liệu TSH thu được hiệu suất hấp phụ cao (90,55%) với thời gian hấp phụ bão hòa tại 35 phút. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, vật liệu TSH được chế tạo từ bã mía có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng xử lý các kim loại nặng trong nước.

Từ khóa: *Than sinh học, hấp phụ, kim loại nặng.*

1. Đặt vấn đề

Kim loại nặng gây ra những mối nguy hại to lớn cho sức khỏe cộng đồng vì tính độc hại và không phân hủy sinh học của chúng. Chúng được đưa vào môi trường chủ yếu trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp như khai khoáng, hóa chất, cơ khí, pin, xi mạ điện [1]. Trong số các kim loại nặng, ion Niken(II) là một trong những kim loại nặng thường gặp trong dòng nước thải thô từ các ngành sản xuất công nghiệp, như kim loại màu, chế biến khoáng sản, mạ điện, tráng men sứ, sản xuất đồng sunphat, sản xuất pin và ắc quy [2, 3]. Các quy định về môi trường [4, 5, 6] đối với việc thải các ion kim loại nặng và nhu cầu sử dụng nước sạch với mức độ cực thấp của các ion kim loại nặng làm cho việc phát triển các phương pháp hiệu quả khác nhau để loại bỏ các ion kim loại nặng ra khỏi nước là rất quan trọng. Các phương pháp thông thường để loại bỏ ion kim loại nặng ra khỏi nước bao gồm kết tủa điện hóa và hóa học, trao đổi ion, thẩm thấu ngược và hấp phụ [7]. Trong số các phương pháp đã đề cập ở trên, hấp phụ các ion kim loại nặng trên bề mặt vật liệu rắn xốp là một trong những phương pháp hóa lý được đề xuất nhiều nhất, thường được sử dụng để loại bỏ ion kim loại nặng từ mẫu nước và dung dịch nước. Hấp phụ hấp dẫn nhờ giá trị của hiệu quả, chi phí thấp và đơn giản [8]. Hiện nay, các vật liệu hấp phụ (VLHP) thường được sử dụng bao gồm than hoạt tính, đất sét, zeolit, sinh khối và polymer [9]. Theo đó, Demirbas (2008) đã chỉ ra rằng phụ phẩm nông nghiệp và một số dạng chuyển hóa phù hợp của chúng có thể được sử dụng để phát triển các công nghệ hiệu quả và tiết kiệm cho xử lý kim loại nặng trong cả nước thải công nghiệp và đô thị [10].

TSH là một vật liệu giàu cacbon, có nguồn gốc từ quá trình nhiệt phân sinh khối trong một hệ thống kín với rất ít hoặc không có ôxy [11, 12]. Các công trình nghiên cứu trước đây đã cho thấy rằng, TSH có tiềm năng ứng dụng to lớn trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cải tạo đất, tăng năng suất cây trồng [12, 13], cô lập cacbon giảm thiểu phát thải khí nhà kính [14, 15]. Ngoài ra, các nghiên cứu gần đây còn chỉ ra rằng, TSH là ứng cử viên sáng giá cho sử dụng làm VLHP nhằm tách loại các chất ô nhiễm trong nước, chẳng hạn như: Chì [1, 16], phốt phát [17], thuốc trừ sâu [18], Crôm, Asen [19], Cadimi, Đồng, Niken [1],… Trong một nghiên cứu gần đây, Inyang (2011) đã chế tạo TSH có nguồn gốc từ bã mía cho khả năng hấp phụ chì trong nước tốt hơn cả than hoạt tính bán trên thị trường [20]. Nguồn nguyên liệu sinh khối được sử dụng cho chế tạo TSH trong các nghiên cứu trên đây cũng khá đa dạng và phong phú, từ bùn thải, phân gia súc, gia cầm, chất thải rắn hữu cơ, vỏ trấu, gỗ và vỏ cây sồi, gỗ thông, bã mía,…

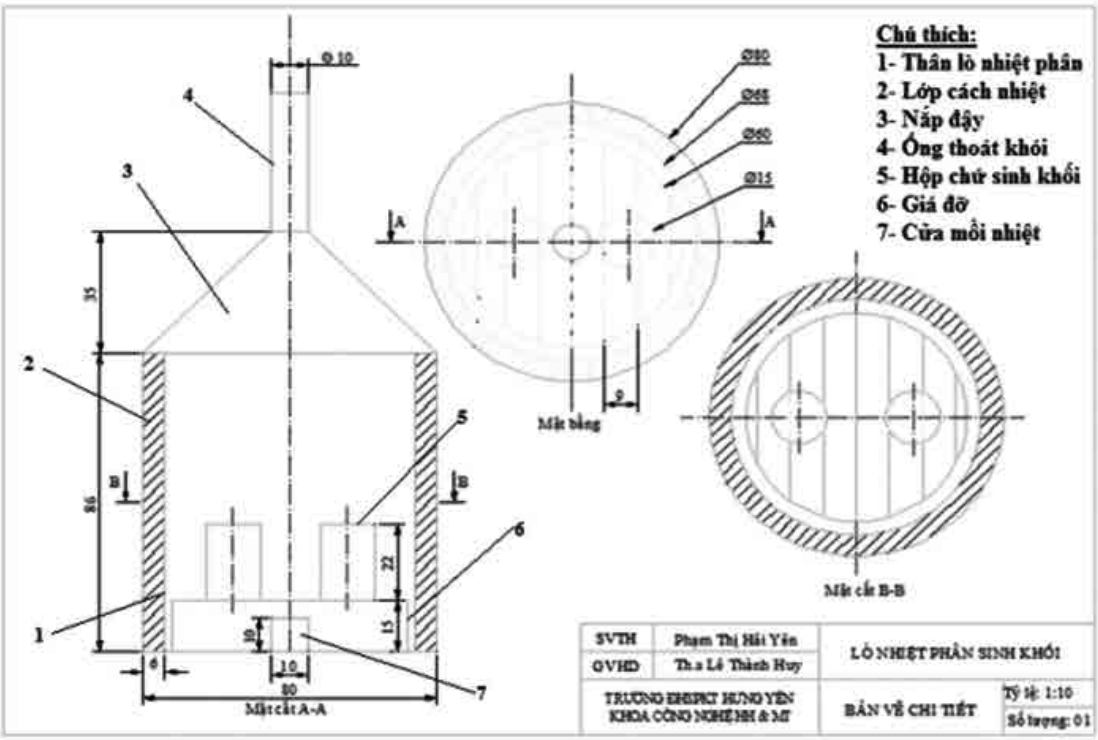
Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo TSH từ bã mía bằng phương pháp nhiệt phân chậm sử dụng lò nhiệt phân thủ công. Hình thái, cấu trúc của loại vật liệu này cũng được khảo sát chi tiết. Đồng thời thử nghiệm vật liệu TSH để xử lý Ni (II) trong dung dịch nước cũng được thảo luận trong nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo than sinh học từ bã mía

a) Chế tạo lò nhiệt phân sinh khối

Trong nghiên cứu này, TSH được chế tạo bằng lò nhiệt phân thủ công. Lò nhiệt phân được chúng tôi gia công từ các nguồn vật liệu sẵn có như thùng phi, tôn thép, vỏ hộp sữa, ván cót ép, mùn cưa, sắt Ø6. Chúng được thiết kế và chế tạo theo bản vẽ chi tiết mô tả trên Hình 1, bao gồm các bộ phận như sau: Thân lò (1) đường kính 68 cm làm bằng thùng phi, được cách nhiệt bên ngoài bởi một lớp mùn cưa dày 6 cm và được bao bọc bởi ván cót ép (2). Lớp cách nhiệt này có vai trò ngăn chặn sự thoát nhiệt ra môi trường, đảm bảo di trì nhiệt độ ổn định trong suốt quá trình nhiệt phân. Phía trên thân lò là nắp đậy hình nón (3) được gia công bằng tôn thép có vai trò làm kín, đảm bảo cho quá trình cháy của nhiên liệu không diễn ra quá nhanh trong lò nhiệt phân. Ống thoát khói (4) đường kính 10 cm bằng tôn thép phía trên cùng có nhiệm vụ thoát khói trong quá trình cháy của nhiên liệu trong lò. Bên trong lò nhiệt phân là các hộp chứa nguyên liệu sinh khối (5) đường kính 15 cm được sử dụng từ các vỏ hộp sữa có nắp đậy, chúng được đặt trên một giá đỡ (6) đường kính 60 cm bằng sắt Ø6. Các hộp chứa này có vai trò tạo ra môi trường yếm khí cho quá trình nhiệt phân của sinh khối ở bên trong. Phía dưới của lò được bố trí cửa mồi nhiệt (7) tiết diện 10x10 cm có vai trò mồi nhiệt cho nhiên liệu khi bắt đầu thực hiện quá trình nhiệt phân. Lò nhiệt phân sinh khối chúng tôi đã chế tạo được thể hiện ở Hình 2.



Hình 1. *Bản vẽ chi tiết lò nhiệt phân sinh khối*

Hình 2. *Lò nhiệt phân chế tạo được*

b) Chế tạo than sinh học từ bã mía

Chúng tôi chế tạo TSH từ bã mía bằng phương pháp nhiệt phân chậm trong lò nhiệt phân thủ công đã chế tạo được. Quy trình chế tạo TSH được thực hiện theo sơ đồ mô tả trong Hình 3, cụ thể như sau:

- Bước 1: Bã mía sau khi thu gom được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất nhằm loại bỏ các tạp bẩn sau đó sấy ở 105 ^{o}C cho đến khi khối lượng không đổi.

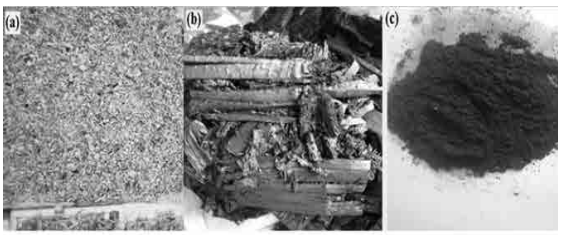
- Bước 2: Bã mía được cắt nhỏ đến kích

thước khoảng 1-1,5 cm trước khi cho vào các hộp đựng sinh khối.

- Bước 3: Cho các hộp sinh khối vào lò nhiệt phân đồng thời cấp nhiên liệu đốt cho lò. Nhiên liệu được sử dụng ở đây có thể là rơm rạ, vỏ trấu.

- Bước 4: Tiến hành đốt cháy nhiên liệu trong lò nhiệt phân khoảng 2-3h. Sau khi lò được làm nguội tự nhiên, lấy các hộp sinh khối ra ta sẽ thu được TSH có màu đen ánh (Hình 4).

Hình 3. *Quy trình chế tạo TSH từ bã mía*



Hình 4. *Nguyên liệu bã mía trước khi nhiệt phân (a), TSH chế tạo được sau khi nhiệt phân (b) và TSH sau khi được nghiền mịn (c)*

2.2. Các phương pháp phân tích

Các tính chất hóa lý và thử nghiệm khả năng hấp phụ Ni(II) của TSH có nguồn gốc từ bã mía được phân tích bằng các phương pháp sau:

- Phân tích hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của vật liệu chúng tôi chụp ảnh bề mặt và bên trong vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscope - SEM), tích hợp đầu thu phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS) trên thiết bị VP-SEM HITACHI SU1510, Nhật Bản.

- Phân tích các nhóm liên kết hóa học trên bề mặt của vật liệu chúng tôi đo phổ biến đổi hồng ngoại Fourier (FTIR) trên thiết bị Nicolet 6700 FT-IR, Mỹ.

- Phân tích nồng độ Ni(II) trong các mẫu dung dịch được chúng tôi đo bằng phổ hấp thụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectrophotometry - AAS) trên thiết bị AA-7000, Nhật Bản.

2.3. Thực nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni(II) trong nước của TSH

Để nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni(II) của TSH chế tạo từ bã mía chúng tôi chuẩn bị một cốc chứa 200 ml dung dịch Ni(II) nồng độ 5 mg/l đặt trên máy khuấy từ, khối lượng chất hấp phụ TSH là 0,02 g. Tại các mốc thời gian hấp phụ (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 phút) dùng pipet hút 10 ml, lọc lấy dung dịch bằng máy quay li tâm. Xác định nồng độ Ni(II) còn lại bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Từ đó xác định được thời gian hấp phụ bão hòa, hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ bão hòa của vật liệu TSH đối với Ni(II) bằng công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100, \% \quad (1)$$

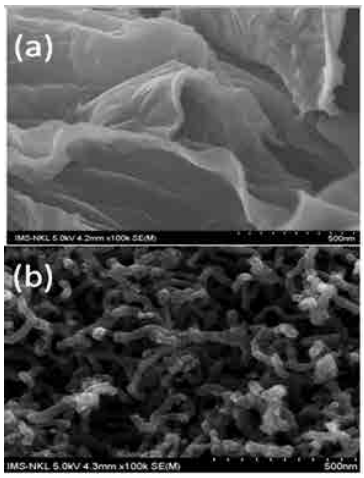
$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (2)$$

Trong đó, H (%) là hiệu suất hấp phụ, C_0 (mg/l) là nồng độ ban đầu của dung dịch Ni(II), C_f (mg/l) là nồng độ còn lại của dung dịch Ni(II) sau hấp phụ, m (g) là khối lượng TSH, V (ml) là thể tích dung dịch Ni(II), q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ bão hòa và t (phút) là thời gian hấp phụ bão hòa.

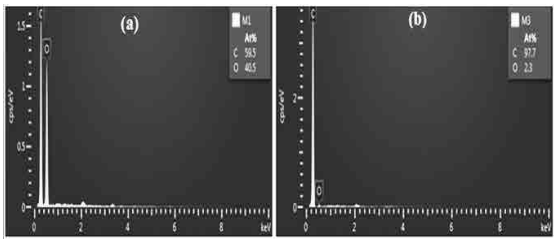
3. Kết quả và thảo luận

Hình 5 là ảnh SEM của bã mía trước và sau khi nhiệt phân. Kết quả cho thấy có sự khác biệt đáng kể về hình thái bề mặt của vật liệu TSH (Hình 5b) so với nguyên liệu bã mía ban đầu (Hình 5a). Theo đó, vật liệu đã biến đổi từ hình thái dạng tấm với bề mặt tương đối nhẵn nhụi của bã mía sang hình thái dạng các sợi hình trụ đang xen nhau, cùng với sự xuất hiện của các hốc rỗng của TSH. Kết quả này có thể được giải thích là do sự phân hủy các thành phần kém bền của bã mía trong quá trình nhiệt phân. Sự phân hủy của chúng làm cho bề mặt TSH hình thành các lỗ rỗng, xốp. Bằng trực quan có thể nhận ra các lỗ xốp trên bề mặt TSH có dạng hình đa giác, kích thước lỗ xốp dao động trong khoảng 20 – 100 nm với mật độ phân bố xấp xỉ 30 lỗ xốp/µm. Tính chất này dự báo TSH có tiềm năng làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm.

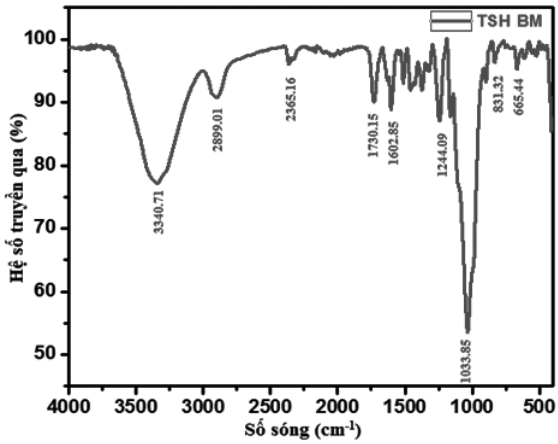
Để làm rõ hơn quá trình hình thành TSH từ bã mía, các mẫu vật liệu được chúng tôi phân tích EDS. Kết quả được thể hiện trên Hình 6. Qua đó, thành phần nguyên tố của vật liệu có sự thay đổi rõ rệt khi chuyển từ bã mía (Hình 6a) sang TSH (Hình 6b).



Hình 5. *Ảnh SEM của bã mía trước trước khi nhiệt phân (a) và TSH chế tạo được sau khi nhiệt phân (b)*



Hình 6. *Phổ EDS của bã mía trước trước khi nhiệt phân (a) và TSH chế tạo được sau khi nhiệt phân (b)*



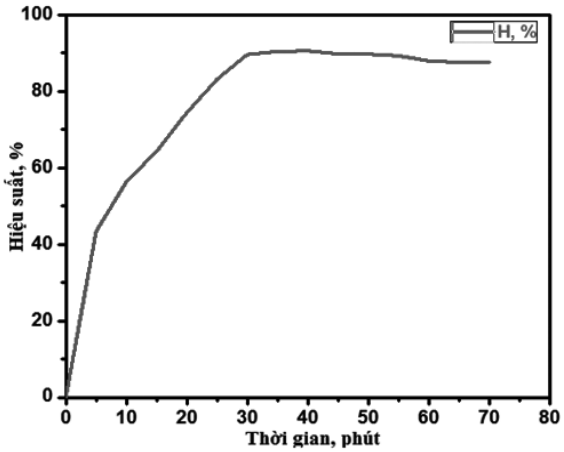
Hình 7. *Phổ FTIR của TSH có nguồn gốc từ bã mía*

Hàm lượng Cacbon tăng (từ 59,5% đến 97,7%) trong khi hàm lượng Oxy giảm (từ 40,5% còn 2,3%). Kết quả trên còn cho thấy, thành phần của TSH chủ yếu chứa cacbon, còn oxy chiếm tỷ lệ khá nhỏ, dưới dạng các nhóm chức trên bề mặt còn lại sau khi nhiệt phân.

Để xác định các nhóm chức hóa học liên kết trên bề mặt của vật liệu, chúng tôi sử dụng phương pháp đo phổ biến đổi hồng ngoại Fourier FTIR. Kết quả phân tích phổ FTIR cho thấy các mẫu TSH xuất hiện các dao động liên kết tại số sóng 3340 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm hydroxyl (O-H), 2365 – 2899 cm^{-1}: đặc trưng cho nhóm cacbonyl (O=C=O), 1200 - 1400 cm^{-1}: đặc trưng cho liên kết C–C, 1600 – 1800 cm^{-1}: đặc trưng cho liên kết C=C của anken, các dao động liên kết trong dải số sóng từ 600 – 900 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H của vòng aromatic. Ngoài ra, còn xuất hiện thêm dao động liên kết tại số sóng 1033 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-H của phenol [21].

Cần biết rằng, trong quá trình nhiệt phân, các thành phần kém bền (mạch nhánh) trong xenlulozơ và hemi-xenlulozơ bị phân hủy ở dạng các chất hữu cơ bay hơi dẫn tới sự giảm về khối lượng, trong khi các thành phần khoáng và bộ khung cacbon (mạch chính) vẫn được giữ lại, vì vậy hình dạng TSH vẫn gần giống với vật liệu ban đầu. Tuy nhiên, cấu trúc và tính chất của TSH có nhiều biến đổi, sự phân hủy của các thành phần kém bền để lại các lỗ hổng trên bề mặt, hình thành cấu trúc rỗng xốp, có bề mặt riêng lớn cho TSH. Đồng thời, sự phân hủy này còn giúp hình thành nhiều nhóm chức năng trên bề mặt của TSH. Những đặc trưng này của TSH giúp chúng trở thành một dạng vật liệu mang lại nhiều ứng dụng hữu ích như cải tạo đất, tăng năng suất cây trồng, làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm trong lọc nước.

Tiềm năng làm vật liệu hấp phụ của TSH có nguồn gốc từ bã mía được chúng tôi thử nghiệm qua quá trình hấp phụ Ni(II) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ Ni(II) của TSH khá cao (90,55%), dung lượng hấp phụ bão hòa q_e đạt 45,275 mg/g với thời gian hấp phụ bão hòa nhanh (t = 35 phút) (Hình 8). Khả năng hấp phụ của TSH được giải thích là do chúng có bề mặt riêng lớn đồng thời chứa các nhóm chức năng trên bề mặt [22], [23].



Hình 8. *Hiệu suất hấp phụ Ni(II) của TSH bã mía*

4. Kết luận

Vật liệu TSH làm từ bã mía đã được chúng tôi chế tạo thành công bằng phương pháp nhiệt phân yếm khí trong lò thủ công tự chế. Các kết quả phân tích SEM, EDS, FTIR cho thấy vật liệu TSH chế tạo được có cấu trúc xốp, hàm lượng cacbon cao đồng thời chứa các nhóm chức hóa học liên kết trên bề mặt. Kết quả xử lý Ni(II) trong nước cho thấy vật liệu hấp phụ TSH cho hiệu quả cao với thời gian xử lý nhanh. Từ kết quả nghiên cứu này có thể thấy rằng, TSH được làm từ bã mía có nhiều tiềm năng lớn trong ứng dụng xử lý Ni(II) nói riêng cũng như các kim loại nặng khác nói chung gây ô nhiễm môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

[1]. M. Inyang et al., "Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass," *Bioresour. Technol.*, 2012, **vol. 110**, pp. 50–56.

[2]. V. Bencko, "Nickel: a review of its occupational and environmental toxicology.," J. Hyg. Epidemiol. *Microbiol. Immunol*., 1983, **vol. 27, no. 2**, pp. 237–47.

[3]. E. Malkoc and Y. Nuhoglu, "Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste," J. Hazard. Mater., 2005, **vol. 127, no. 1–3**, pp. 120–128.

[4]. Bộ Y Tế, "*QCVN 01-1:2018/BYT về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt*," 2019.

[5]. Bộ Tài nguyên và Môi trường, "*QCVN 08:2008/BTNMT Quy chuẩn Quốc gia về chất lượng nước mặt*," 2008.

[6]. Bộ Tài nguyên và Môi trường, "QCVN 40:2011/BTNMT về nước thải công nghiệp." 2011.

[7]. Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, and A. Montiel, "Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock," *J. Hazard. Mater.*, 2008, **vol. 156, no. 1–3,** pp. 412–420.

[8]. G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment," *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **vol. 30, no. 1**, pp. 38–70.

[9]. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresour. Technol*., 2006, **vol. 97, no. 9**, pp. 1061–1085.

[10]. A. Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review," *J. Hazard. Mater*., 2008, **vol. 157, no. 2–3**, pp. 220–229.

[11]. K. C. Das, M. Garcia-Perez, B. Bibens, and N. Melear, "Slow pyrolysis of poultry litter and pine woody biomass: Impact of chars and bio-oils on microbial growth," *J. Environ. Sci. Heal*., 2008, **vol. 43, no. 7**, pp. 714–724.

[12]. S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol, A review of biochar and its use and function in soil, 1st ed., 2010, **vol. 105, no. 1**. Elsevier Inc.

[13]. J. Lehmann, M. C. Rillig, J. Thies, C. A. Masiello, W. C. Hockaday, and D. Crowley, "Biochar effects on soil biota - A review," *Soil Biol. Biochem.*, 2011, **vol. 43, no. 9**, pp. 1812–1836.

[14]. B. Glaser, S. Meyer, B. Glaser, and P. Quicker, "Technical , Economical , and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies : A Literature Review Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies : A Literature Review," *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **no. SEPTEMBER 2011**, pp. 9473–9483.

[15]. A. J. L. KELLI G. ROBERTS, , BRENT A. GLOY, STEPHEN JOSEPH, NORMAN R. SCOTT, "Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential," *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **vol. 44**, pp. 827–833.

[16]. H. Lu, W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu, "Relative distribution of Pb2+sorption mechanisms by sludge-derived biochar," *Water Res.*, 2012, **vol. 46, no. 3**, pp. 854– 862.

[17]. Y. Yao et al., "Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings," *J. Hazard. Mater.,* 2011, **vol. 190, no. 1–3**, pp. 501–507.

[18]. W. Zheng, M. Guo, T. Chow, D. N. Bennett, and N. Rajagopalan, "Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides," *J. Hazard. Mater*., 2010, **vol. 181, no. 1–3**, pp. 121–126.

[19]. E. Agrafioti, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos, "Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge," *J. Environ. Manage*., 2014, **vol. 133**, pp. 309–314.

[20]. M. Inyang, B. Gao, W. Ding, P. Pullammanappallil, A. R. Zimmerman, and X. Cao, "Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse," *Sep. Sci. Technol*., 2011, **vol. 46, no. 12**, pp. 1950–1956.
[21]. M. Inyang, B. Gao, P. Pullammanappallil, W. Ding, and A. R. Zimmerman, "Bioresource Technology Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse," *Bioresour. Technol*., 2010, **vol. 101, no. 22**, pp. 8868–8872.
[22]. D. Mohan, H. Kumar, A. Sarswat, M. Alexandre-Franco, and C. U. Pittman, "Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars," *Chem. Eng. J.*, 2014, **vol. 236**, pp. 513–528.
[23]. D. Mohan, S. Rajput, V. K. Singh, P. H. Steele, and C. U. Pittman, "Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent," *J. Hazard. Mater.*, 2011, **vol. 188, no. 1–3**, pp. 319–333.

BIOCHAR PRODUCED FROM ANAEROBICALLY DIGESTED SUGARCANE BAGASSE: STRUCTURAL MOPHORLOGY CHARACTERIZATIONS AND APPLICATION TO REMOVE NIKEL CONTAMINANTED WAST WATER

Abstract:

In this study, biochar (BC) successfully produced by anaerobic heating the derived bagasse. Structural mophorlogy characteristics of the obtained materials were investigated by scanning electron microscopy methods (SEM), X-ray energy scattering spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). SEM images show that the fabrication materials have a large specific surface, porous structure. EDS spectroscopic results show a significant change in BC's elemental composition compared to the original material. FTIR spectra indicated that the fabricated materials contain surface functional groups such as -OH, -COO, = C = O, ... Test of domestic nickel separation ability of BC material samples obtained efficiency high adsorption (90.55%) with saturated adsorption time at 35 minutes. The results of our study show that BC material made from bagasse has great potential in application of heavy metal treatment in water.

Keywords: *Biochar, adsorption, heavy metals.*