

# Nghiên cứu khả năng loại bỏ niken trong nước bằng vỏ lạc biến tính axit citric

Phạm Thị Thu Hương, Bùi Thị Lệ Thùy, Hoàng Minh Trang,  
Nguyễn Mạnh Khải, Phạm Thị Thúy\*

*Khoa môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội*

Nhận ngày 26 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 7 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ ion Ni(II) trong nước của vỏ lạc trước và sau biến tính axit citric. Khảo sát cấu trúc vật liệu hấp phụ tự nhiên và biến tính thông qua phổ hồng ngoại FTIR và hình ảnh SEM cho thấy, vật liệu sau biến tính có độ xốp hơn so với vật liệu tự nhiên, các nhóm chức trong vật liệu sau biến tính cũng có sự xuất hiện thêm nhóm cacboxyl. Kết quả nghiên cứu trên mô hình cột hấp phụ cho thấy, đường cong thoát của nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> và thời gian bão hòa cột phụ thuộc vào chiều cao lớp vật liệu hấp phụ, nồng độ ion ban đầu và vận tốc dòng chảy qua cột. Các dữ liệu thu nhận được từ thực nghiệm phù hợp với mô hình động học Thomas và Yoon-Nelson.

*Từ khóa:* Vỏ lạc, hấp phụ, axit citric, niken.

## 1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, tốc độ đô thị hóa và công nghiệp hóa diễn ra nhanh chóng dẫn đến lượng chất thải thải ra môi trường ngày càng lớn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người, động vật, thực vật và các hệ sinh thái. Hoạt động của các làng nghề, khu công nghiệp, khu chế xuất như khai thác mỏ, mạ điện, hóa dầu, thuộc da, luyện kim và dệt may... tạo ra nguồn ô nhiễm chứa các kim loại nặng. Nhiều phương pháp đã được sử dụng nhằm loại bỏ các kim loại nặng trong nước thải như kết tủa hóa học, trao đổi ion, lọc màng ... Mặc dù vậy, các biện pháp này còn tồn tại nhiều hạn chế như phát sinh lượng bùn lớn, chi phí bảo dưỡng vận hành cao, hiệu quả thấp khi xử lý kim loại nặng ở nồng độ thấp [1, 2]. Phương

pháp hấp phụ luôn được coi là phương pháp phổ biến và được sử dụng rộng rãi nhất do có nhiều ưu điểm như hiệu quả xử lý cao, xử lý tốt chất hữu cơ, màu và mùi, vật liệu hấp phụ có thể tái sinh, lắp đặt và vận hành đơn giản. Các vật liệu hấp phụ như than hoạt tính, chitosan, tro bay, than bùn cho thấy khả năng cao trong việc loại bỏ ion kim loại nặng. Đặc biệt các vật liệu hấp phụ cellulose từ chất thải nông nghiệp như vỏ trấu, vỏ lạc, lõi ngô, bã mía... đang được sự chú ý rất lớn từ các nhà khoa học do chúng là những nguyên liệu rất phong phú, rẻ tiền, sẵn có và thân thiện với môi trường [3, 4]. Tuy nhiên, các vật liệu hấp phụ cellulose chưa biến tính có khả năng hấp phụ kim loại nặng thấp và tính chất vật lý không ổn định. Do đó, rất nhiều nghiên cứu đã được thử nghiệm nhằm chuyển đổi cellulose thành những hợp chất có khả năng hấp phụ ion kim loại một cách hiệu quả hơn. Các phương pháp hóa học sử dụng

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-982888499  
Email: phamthithuy@hus.edu.vn

biến tính vật liệu nhằm thay đổi các thuộc tính nhất định của cellulose như độ đàn hồi, độ hút nước, khả năng hấp phụ và trao đổi ion... Các đơn vị  $\beta$ -D-glucose tạo nên các chuỗi cellulose chứa các nhóm hydroxyl. Các nhóm chức có thể gắn vào các nhóm hydroxy thông qua một loạt phản ứng hóa học. Các phương pháp biến tính cellulose bao gồm các phản ứng este hóa, halogen hóa, ete hóa và oxi hóa [1]... Nghiên cứu này nhằm mục đích thử nghiệm vật liệu hấp phụ kim loại nặng được biến tính bằng axit citric để xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thông qua các thí nghiệm theo mẻ và thí nghiệm cột hấp phụ.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Vỏ lạc tự nhiên sử dụng trong nghiên cứu được thu thập ở Ninh Bình. Mẫu nước chứa niken là mẫu giả được pha trong phòng thí nghiệm.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

**Chuẩn bị vật liệu:** Vỏ lạc nguyên liệu được rửa sạch bằng nước sau đó sấy khô ở 70°C nhằm loại bỏ bụi bẩn bám trên vật liệu. Nguyên liệu sau đó được nghiền nhỏ và rây để lấy kích thước vật liệu từ 0.5 mm đến 1 mm. Lấy 50 g vật liệu cho vào cốc chứa 500 ml dung dịch NaOH 0.1 M, lắc trong vòng 120 phút, lọc lấy phần bã rắn, rửa bằng nước cất đến môi trường trung tính, sấy khô ở 105°C trong 24 giờ. Vật liệu được trộn với axit citric theo tỉ lệ 1:3 (theo khối lượng) [1]. Sau khi lắc với axit citric trong 120 phút, lọc lấy phần bã rắn, sấy ở 60°C trong 24 giờ, nâng nhiệt độ lên 120°C trong 90 phút. Cuối cùng, vật liệu được rửa bằng nước cất tới môi trường trung tính và sấy khô ở 90°C. Thu được vật liệu hấp phụ.

**Các phương pháp phân tích:** Cấu trúc bề mặt vật liệu hấp phụ qua ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM), xác định các nhóm chức của vật liệu bằng phương pháp quang phổ hồng

ngoại biến đổi chuỗi (FTIR), nồng độ niken trước và sau hấp phụ được xác định theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (ASS).

**Nghiên cứu động học hấp phụ:** Động học hấp phụ của quá trình hấp phụ niken bằng vật liệu chế tạo theo phương trình động học Thomas và Yoon-Nelson và được xác định dựa trên thí nghiệm hấp phụ cột; đồng thời cũng xác định ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ, tốc độ dòng vào và nồng độ ion kim loại ban đầu.

Dạng tuyến tính của phương trình động học Thomas và Yoon-Nelson [5] được thể hiện trong phương trình (1) và (2):

$$\ln \left[ \frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t \quad (1)$$

$$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (2)$$

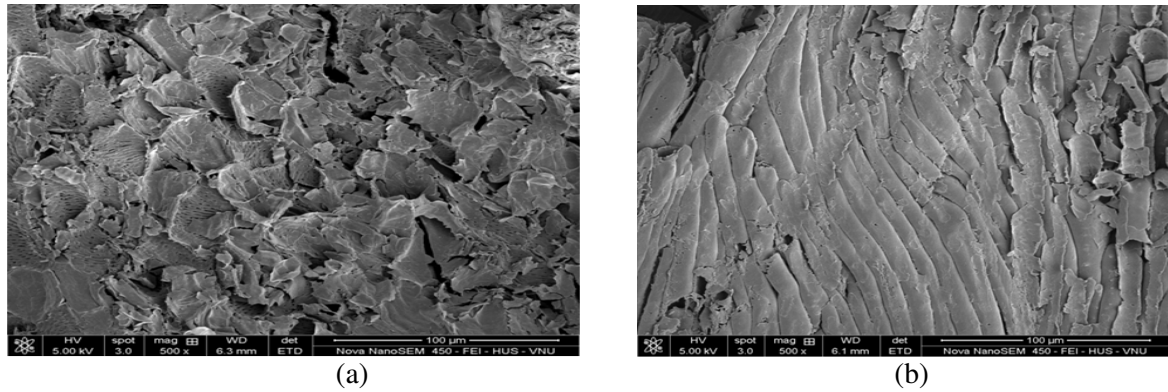
Trong đó:  $C_0$  và  $C_e$  (mg/L) là nồng độ  $Ni^{2+}$  trước và sau quá trình hấp phụ đến thời điểm đạt cân bằng (mg/L);  $C_t$  (mg/L) là nồng độ  $Ni^{2+}$  đầu ra khỏi cột hấp phụ tại thời điểm  $t$  (phút);  $K_T$  (ml/phút/mg) là hằng số tốc độ Thomas;  $K_{YN}$  (1/phút) là hằng số tốc độ Yoon-Nelson;  $\tau$  (phút) là thời gian cột hấp phụ đạt bão hòa 50 % [6].

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 3.1. Cấu trúc vật liệu

#### Ảnh SEM

Hình ảnh SEM của hai vật liệu hấp phụ vỏ lạc tự nhiên và vỏ lạc biến tính được thể hiện trong Hình 1. Có thể thấy rằng, vỏ lạc là vật liệu xốp với diện tích bề mặt tương đối lớn. Do quá trình biến tính vật liệu với axit citric, cấu trúc bề mặt của vỏ lạc tự nhiên và vỏ lạc biến tính có sự khác biệt. Đối với vỏ lạc tự nhiên, bề mặt vật liệu không đồng nhất, khá gồ ghề. Vỏ lạc sau biến tính cho thấy sự hình thành các ống dài, xếp, xếp lớp chồng lên nhau tạo thành các nếp gấp đều, giúp làm tăng quá trình hấp phụ [4].



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu hấp phụ (a) vỏ lạc tự nhiên; (b) vỏ lạc biến tính.

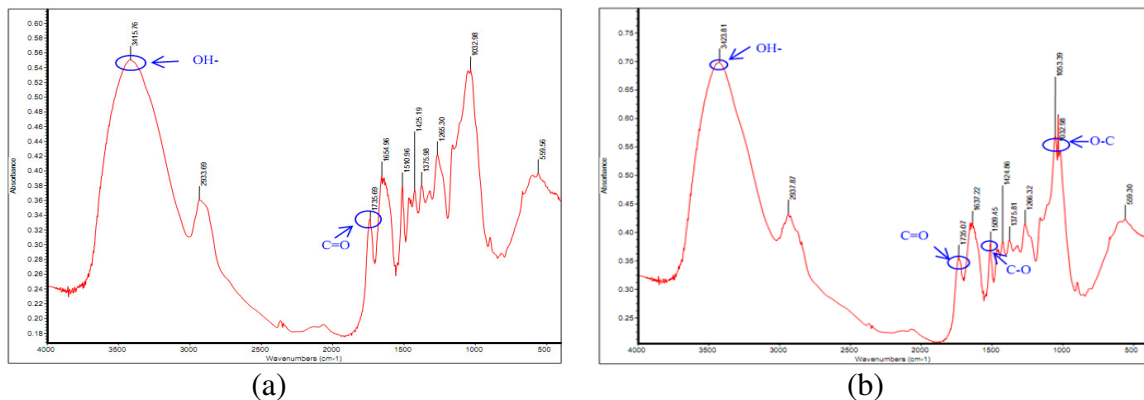
### FTIR

Phổ FTIR của vỏ lạc tự nhiên và vỏ lạc biến tính được hiển thị trong Hình 2. Căn cứ vào sự xuất hiện của các đỉnh, hấp phụ ở  $3415.76\text{ cm}^{-1}$  và  $3428.81\text{ cm}^{-1}$  là những rung động kéo dài của nhóm hydroxyl (OH<sup>-</sup>) trong cấu trúc của cellulose và lignin. Bên cạnh đó, các đỉnh  $1735\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự hiện diện của nhóm cacboxyl. Các đỉnh nằm giữa  $1509\text{ cm}^{-1}$  và  $1375\text{ cm}^{-1}$  được cho là các liên kết C-C của vòng thơm. Các đỉnh ở  $1063\text{ cm}^{-1}$  và  $1032\text{ cm}^{-1}$  có thể là do liên kết C-O của nhóm phenolic và nhóm ether của cellulose [6]. Vật liệu hấp phụ sau biến tính có sự chuyển dịch nhóm cacboxyl từ vùng số sóng  $1735.69\text{ cm}^{-1}$  đến vùng số sóng  $1735.07\text{ cm}^{-1}$  rộng hơn, có sự xuất hiện thêm đỉnh  $1063.39\text{ cm}^{-1}$ . Có thể thấy, phổ FTIR của vỏ lạc biến tính đã có sự thay đổi của một số đỉnh hấp phụ và có một số đỉnh mới xuất hiện, dự báo cho khả năng hấp phụ cao hơn của vật liệu biến tính.

### 3.2. Bước đầu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ Ni<sup>2+</sup> của vỏ lạc biến tính trong thí nghiệm cột

#### Ảnh hưởng của chiều cao cột hấp phụ

Đường cong thoát của ion Ni<sup>2+</sup> đối với các độ cao cột hấp phụ khác nhau được biểu diễn trong Hình 3a. Kết quả thực nghiệm cho thấy, thời gian đạt bão hòa hấp phụ tăng lên cùng với sự gia tăng của chiều cao cột hấp phụ. Trong khi thời gian đạt bão hòa hấp phụ chỉ sau 360 phút của cột 2 cm, thời gian đạt bão hòa của cột 4 cm lên tới 540 phút. Điều đó được giải thích rằng, với chiều cao lớn hơn tương ứng với lượng chất hấp phụ được sử dụng nhiều hơn, do đó, diện tích bề mặt hấp phụ và số lượng các trung tâm hấp phụ trong bề mặt vật liệu hấp phụ nhiều hơn.



Hình 2. Phổ FTIR của vật liệu hấp phụ (a) vỏ lạc tự nhiên; (b) vỏ lạc biến tính

*Ảnh hưởng của tốc độ dòng vào*

Đường cong thoát của  $Ni^{2+}$  ứng với các vận tốc dòng khác nhau được biểu diễn trong Hình 3b. Có thể thấy rằng, với vận tốc dòng chảy lớn hơn đường cong thoát của  $Ni^{2+}$  dốc hơn và thời gian đạt bão hòa hấp phụ nhanh hơn. Trong khoảng 240 phút đầu vỏ lọc có khả năng hấp phụ ion  $Ni^{2+}$  là như nhau với hai vận tốc khác nhau. Khi tốc độ dòng vào tăng từ 0.5 ml/phút đến 2 ml/phút, thời gian bão hòa giảm từ 780 phút xuống 540 phút. Do đó, hiệu suất loại bỏ ion niken cao hơn với tốc độ dòng vào thấp hơn. Điều đó có thể được giải thích rằng, tốc độ dòng chảy càng chậm thì thời gian tiếp xúc giữa các ion kim loại và vật liệu hấp phụ càng tăng, do đó lượng ion bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ tăng.

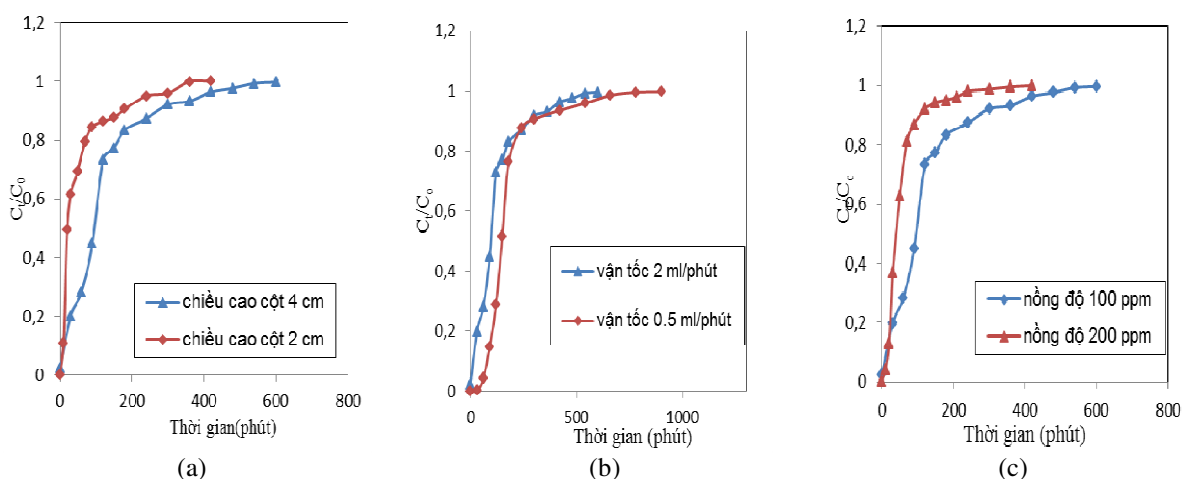
*Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại  $Ni^{2+}$  ban đầu*

Đường cong thoát của  $Ni^{2+}$  ứng với các nồng độ đầu vào khác nhau được biểu diễn trong Hình 3c. Kết quả cho thấy, khi nồng độ ion kim loại ban đầu tăng lên, đường cong thoát của  $Ni^{2+}$  trở nên dốc hơn. Thời gian đạt bão hòa hấp phụ của nồng độ 200 ppm là 360 phút trong khi thời gian bão hòa hấp phụ của nồng độ 100 ppm là 540 phút. Khi nồng độ đầu vào cao, các trung tâm hấp phụ trên vật liệu hấp phụ nhanh chóng bị bao phủ, vì vậy cột hấp phụ nhanh chóng đạt bão hòa. Khi nồng độ ban đầu giảm,

thời gian tiếp xúc cần thiết để cột hấp phụ đạt bão hòa tăng lên do quá trình vận chuyển các cation tới các trung tâm hấp phụ trở nên trên bề mặt vật liệu tăng lên.

*3.3. Mô hình động học Thomas và Yoon-Nelson.*

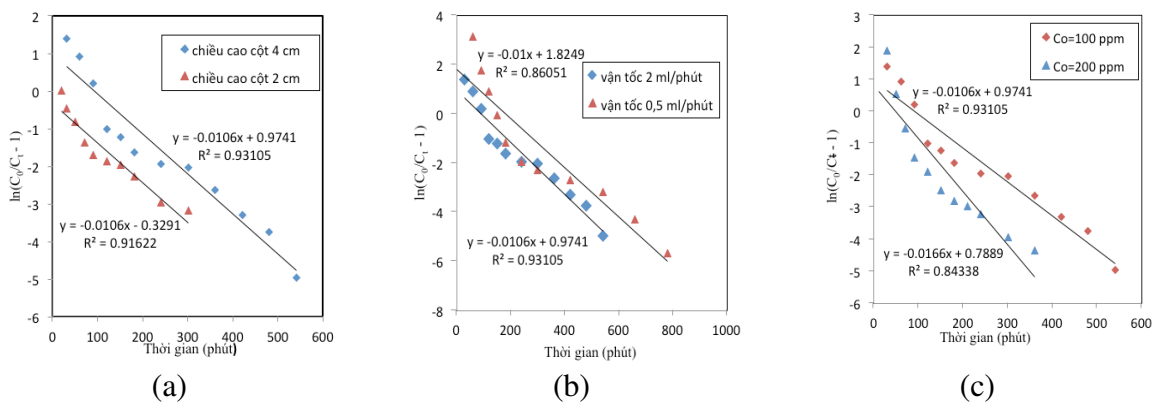
Các hằng số của hai mô hình được tính toán và trình bày trong Bảng 1, phương trình động học Thomas được thể hiện ở Hình 4 và phương trình động học Yoon-Nelson được thể hiện ở Hình 5. Theo mô hình Thomas, hệ số  $K_T$  tăng khi tốc độ dòng chảy tăng, giảm khi nồng độ ban đầu tăng và chiều cao cột hấp phụ giảm. Dung lượng hấp phụ cực đại tăng khi tăng tốc độ dòng chảy, chiều cao cột hấp phụ và giảm nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 6,05 mg/g với chiều cao cột hấp phụ 4 cm, vận tốc dòng 2 ml/ phút và nồng độ ion kim loại ban đầu 100 ppm. Theo mô hình Yoon-Nelson,  $K_{YN}$  tăng khi nồng độ ion  $Ni^{2+}$  ban đầu tăng và giảm khi chiều cao cột hấp phụ tăng và tốc độ dòng chảy tăng. Thời gian cần thiết để cột hấp phụ đạt 50% bão hòa ( $\tau$ ) giảm khi tăng nồng độ ban đầu và tăng khi chiều cao cột hấp phụ tăng và tốc độ dòng chảy giảm. Giá trị cao của các hệ số tương quan  $R^2$  ( $R^2 > 0.84$ ) cho thấy các dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học Thomas và Yoon-Nelson.



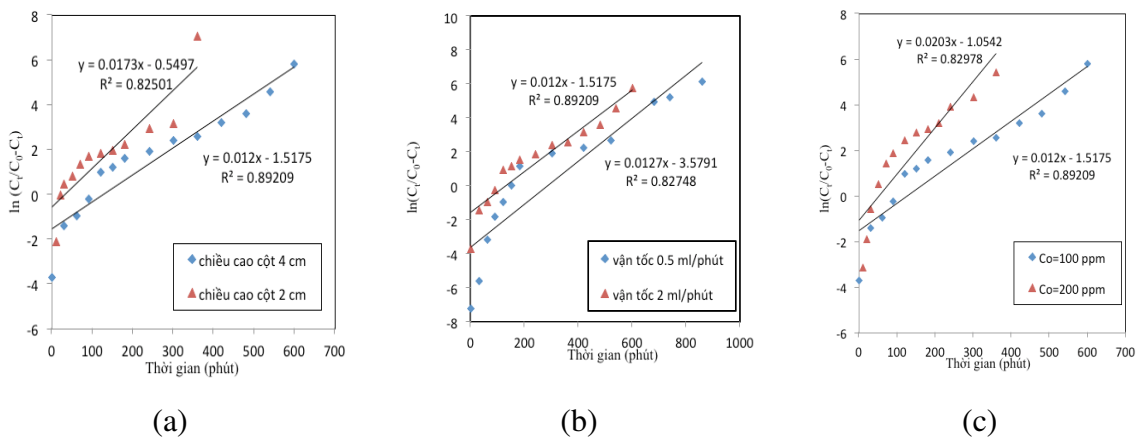
Hình 3. Đường cong thoát của  $Ni^{2+}$  ứng với (a) chiều cao cột hấp phụ; (b) vận tốc dòng; (c) nồng độ ion kim loại ban đầu.

Bảng 1. Hằng số động học hấp phụ Thomas và Yoon-Nelson của các quá trình hấp phụ

Chiều cao cột (cm)	Nồng độ ion Ni <sup>2+</sup> vào (mg/L)	Vận tốc dòng (ml/phút)	Thomas			Yoon-Nelson		
			K <sub>T</sub> (ml/phút/mg)	q <sub>0</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>YN</sub> (l/phút)	τ (phút)	R <sup>2</sup>
4	100	0.5	0.068	3.35	0.865	0.0127	206.88	0.8275
4	100	2	0.08	6.09	0.931	0.0120	126.46	0.8921
2	100	2	0.06	5.485	0.9162	0.0173	31.77	0.8250
4	200	2	0.067	5.85	0.8434	0.0203	40.88	0.8298



Hình 4. Phương trình động học Thomas dạng tuyến tính của quá trình hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> lên vỏ lạc biến tính theo (a) chiều cao cột hấp phụ; (b) vận tốc dòng chảy; (c) nồng độ ion kim loại ban đầu.



Hình 5. Phương trình động học Yoon-Nelson dạng tuyến tính của quá trình hấp phụ ion Ni<sup>2+</sup> lên vỏ lạc biến tính theo (a) chiều cao cột hấp phụ; (b) vận tốc dòng chảy; (c) nồng độ ion kim loại ban đầu.

#### 4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy vỏ lạc biến tính axit citric có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng trong nước. Hình ảnh SEM cho thấy vật

liệu sau biến tính hình thành các ống dài, xếp lớp chồng lên nhau tạo thành các nếp gấp đều, giúp làm tăng quá trình hấp phụ. Kết quả nghiên cứu trên mô hình cột hấp phụ cho thấy, đường cong thoát của nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> và thời

gian bão hòa cột phụ thuộc vào chiều cao cột hấp phụ, nồng độ ion ban đầu và vận tốc dòng chảy qua cột. Khả năng hấp phụ của vật liệu tăng khi tăng chiều cao cột và giảm khi tăng vận tốc dòng vào và nồng độ ion kim loại ban đầu. Các dữ liệu thu nhận được từ thực nghiệm phù hợp với mô hình động học Thomas và Yoon-Nelson.

### Lời cảm ơn

Các tác giả xin gửi lời cảm ơn đến VLIR, Bỉ đã tài trợ cho dự án này.

### Tài liệu tham khảo

[1] I.W.O. David, B. Colin, F.O Thomas, Heavy metal adsorbents prepared from the

modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 6709–6724.

[2] 2.F. Fenglian, W.Qi, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.

[3] 3.S. Babel, T.A.Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (2003) 219-243.

[4] 4.L.H.Wartelle, W.E.Marshall, Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents, *Advances in Environmental Research* 4(2000) 1-7.

[5] 5.Z.C. Zaira, S.B.A.Hamid, S. M Zain, Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed column for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes. *Bioresources* 10 (2015) 732-749.

[6] 6.M. Rafatullaha, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 969-977.

## Removal of Ni (II) from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Peanut Shells

Pham Thi Thu Huong, Bui Thi Le Thuy, Hoang Minh Trang,  
Nguyen Manh Khai, Pham Thi Thuy

*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi*

**Abstract:** The study evaluated the removal of Ni (II) by raw peanut shell and citric acid modified peanut shell. Characteristic studies were performed using Fourier transform infrared (FTIR) and scan electron microscopy (SEM) showed that after modified material, more functional groups (carboxyl) emerged. In fixed bed column study, the breakthrough curve and equilibrium time of Ni (II) was determined affected by column bed height, initial ion concentrations and flow rate of effluent. The experimental data obtained in this study were consistent with Thomas and Yoon-Nelson kinetic models.

**Keywords:** Peanut shells, adsorption, citric acid, Ni (II).