



Nghiên cứu cân bằng hấp phụ và động học hấp phụ Ni²⁺ của vỏ trấu: vai trò của sự hoạt hóa

Study on the equilibrium and kinetics of nickel adsorption on rice husk: the role of activation

Phùng Thị Lan^{1*}, Nguyễn Thị Kim Giang¹, Phạm Thanh Nga¹, Hồ Phương Hiền¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Địa chỉ: 136 – Xuân thủy – Cầu Giấy – Hà Nội

*Email: lanpt@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/11/2021

Accepted: 20/11/2021

Published: 25/12/2021

Keywords:

Nickel, adsorption models, rice husk, adsorption, agricultural by-products,

ABSTRACT

Rice husk is an agricultural byproduct that is produced in huge quantities during the rice milling process. Following the trend of utilizing agricultural waste, rice husk is activated by many activators to synthesize heavy metal ion adsorbent materials. This work presents the results of the study on the adsorption of nickel ions (Ni²⁺) by activated rice husks. The husk was activated by three agents (NaOH, acetic acid, and H₂O₂), which removed 73.29 percent of the hemicellulose and 60.25 percent of the lignin (calculated by the Chesson-Datta method). The influence of time on the adsorption capacity of Ni²⁺ ions of activated rice husks was carried out with an initial concentration of Ni²⁺ ions of 160mg/L and a pH of 5.5. The concentration of adsorbent was 1,0 g.L⁻¹. After 80 minutes of adsorption, the equilibrium adsorption capacity reached 33.33 mg.g⁻¹. The maximum adsorption capacity calculated by the Langmuir adsorption model was 57.46 mg.g⁻¹. Three kinetic models (Lagergren's apparent first-order kinetics, second-order apparent kinetics and Webber-Morris internal diffusion kinetics) were also studied and analyzed.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm môi trường bởi các kim loại nặng đã thu hút sự chú ý lớn của nhiều nhà nghiên cứu vì độc tính và không phân hủy trong hệ sinh thái [1–3]. Nước thải có chứa kim loại nặng từ các hoạt động khác nhau (ví dụ: trong nước sinh hoạt, nước thải công nghiệp và nông nghiệp) đã gây ô nhiễm môi trường nước (cả nước mặt và nước ngầm) nghiêm trọng. Các ngành công nghiệp khai thác, đồ trang sức, pin Cd-Ni, hợp kim, luyện kim và mạ kim loại là nguồn ô nhiễm chính chứa kim

loại nặng [4,5]. Một trong những phương pháp xử lý đơn giản và hiệu quả là phương pháp hấp phụ. Trong những năm gần đây, xu hướng tận dụng những phế phẩm nông nghiệp giá thành thấp, có khả năng phân hủy sinh học cao [6, 7] như vỏ trấu, vỏ lạc, vỏ các loại hoa quả, mùn cưa, biomass, ... đã và đang được quan tâm và đây cũng là một giải pháp hạn chế sự phát thải chất thải rắn nông nghiệp sau thu hoạch. Một trong những phế phẩm nông nghiệp có sản lượng xả thải nhiều nhất là vỏ trấu. Thành phần hóa học chủ yếu của vỏ trấu gồm cellulose (25-35%), hemicellulose

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.074>

(18 - 21%), lignin (26 - 31%), silica (15 - 17%), soluble (2 - 5,0%), and moisture (7,5%) [7]. Nghiên cứu này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ ion nickel (Ni^{2+}) của vỏ trấu được hoạt hóa bởi NaOH, acetic acid và H_2O_2 thông qua các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và các mô hình động học cơ bản.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%, Dimetyl glyoxim ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ 98%), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 98%, Natri hydroxit (NaOH 5%), acid acetic CH_3COOH 99,5%, H_2O_2 30%, Amoniac 99%, H_2SO_4 1N và H_2SO_4 5N, vỏ trấu khô.

Hoạt hóa vỏ trấu

Vỏ trấu t được hoạt hóa bởi tác nhân kiềm NaOH, acid acetic và tác nhân oxi hóa H_2O_2 để tăng hiệu quả hấp phụ các ion kim loại chuyển tiếp [8,9]. Quy trình hoạt hóa vỏ trấu như sau:

Bước 1 (Làm sạch vỏ trấu): Vỏ trấu được cắt nhỏ với kích thước nhất định, sau đó được rửa bằng nước cất nhiều lần và được sấy qua đêm ở 60°C .

Bước 2 (Loại bỏ hemicellulose): Cho 10 gam vỏ trấu vào 200 mL NaOH 5% và thêm 6 mL axit acetic 99,5%, khuấy mạnh trong 4 giờ tại nhiệt độ phòng.

Bước này được lặp lại cho đến khi dung dịch gần như không màu (khoảng 5 lần). Sau đó, gạn, rửa chất rắn.

Bước 3 (Loại bỏ lignin): Chất rắn được thêm 10mL H_2O_2 30% và 190mL nước cất rồi khuấy mạnh trong 4 giờ tại nhiệt độ phòng. Lặp lại bước này cho đến khi vỏ trấu có màu gần như trắng (khoảng 3 lần). H_2O_2 loại bỏ lignin theo cơ chế oxi hóa. H_2O_2 phân hủy thành gốc HO^\bullet và gốc tự do này phá hủy liên kết giữa các phân tử lignin với cellulose [8]

Bước 4: Sấy sản phẩm vỏ trấu sau hoạt hóa qua đêm ở 60°C . Bảo quản mẫu trong bình kín.

Xác định thành phần hóa học của vỏ trấu thô và vỏ trấu hoạt hoá

Thành phần hoá học của vỏ trấu thô và vỏ trấu sau hoạt hoá được xác định theo phương pháp Chesson-Datta [10], cụ thể như sau: 1,0 g mẫu vỏ trấu thô, khô hay vỏ trấu hoạt hoá (kí hiệu a gam) được ngâm trong 150 mL nước cất ở 100°C trong 1 giờ). Sau đó chất rắn được rửa, sấy khô trong 24 giờ ở 120°C đến khối lượng không đổi (kí hiệu b gam). Tiếp theo, b gam được

ngâm trong 150 mL H_2SO_4 1N ở 100°C trong 1 giờ. Chất rắn được lọc, rửa kĩ bằng nước cất và sấy trong 24 giờ ở 120°C đến khối lượng không đổi (kí hiệu c gam). Sau đó, c gam được ngâm với 10 mL H_2SO_4 5N ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Thêm tiếp 150 mL H_2SO_4 1N vào hỗn hợp và tiếp tục được ngâm ở 100°C thêm 1 giờ nữa. Chất rắn sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy trong 24 giờ ở 105°C đến khối lượng không đổi (kí hiệu d gam). Cuối cùng chất rắn (d) sau khi được bọc kín nhiều lớp bằng giấy nhôm) được nung trong lò nung ở 400°C trong 5 giờ cho đến khi thành tro có khối lượng tương ứng e gam.

Phần trăm hemicellulose, cellulose và lignin được tính như sau:

$$\% \text{ hemicellulose} = (b - c)/a \times 100\%$$

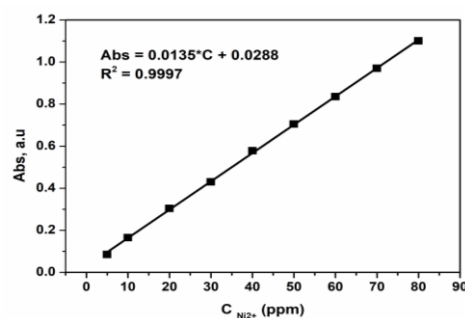
$$\% \text{ cellulose} = (c - d)/a \times 100\%$$

$$\% \text{ lignin} = (d - e)/a \times 100\%$$

Thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ Ni^{2+}

Cách tiến hành

Các thực nghiệm hấp phụ được tiến hành lắc điều nhiệt ở 30°C (303K) với tốc độ 150 vòng/phút. Thực nghiệm xác định khả năng hấp phụ và động học hấp phụ được tiến hành như sau: 150mg vỏ trấu hoạt hóa (hay vỏ trấu thô) được thêm vào 150mL dung dịch ion Ni^{2+} (dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ở nồng độ 160ppm, pH = 5,5 (pH tự sinh của dung dịch Ni^{2+} 160ppm). Thời gian tiến hành quá trình hấp phụ từ 0 cho đến 100 phút. Cứ sau 10 phút hấp phụ, 1,0 mL dung dịch ion Ni^{2+} được lấy ra để phân tích nồng độ còn lại sau quá trình hấp phụ.



Hình 1: Đường chuẩn xác định nồng độ dung dịch ion Ni^{2+}

Đối với thực nghiệm xác định mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, 50mg vỏ trấu hoạt hóa được thêm vào 50mL dung dịch ion Ni^{2+} . Nồng độ ion Ni^{2+} ban đầu được thay đổi từ 40 ppm cho đến 160ppm, pH = 5,5. Thời gian tiến hành hấp phụ trong 100 phút (thời gian mà quá trình hấp phụ đạt cân bằng).

Nồng độ dung dịch ion Ni²⁺ trước và sau hấp phụ sẽ được phân tích theo phương pháp phổ hấp thụ UV – Vis tại bước sóng 563 nm sau khi dung dịch ion Ni²⁺ được tạo phức với thuốc thử dimethylglyoxim theo tỉ lệ phù hợp. Đường chuẩn xác định nồng độ dung dịch ion Ni²⁺ theo phương pháp phổ hấp thụ UV – Vis tại bước sóng 563 nm được trình bày trên hình 1

Công thức tính dung lượng hấp phụ theo thời gian q_t (mg.g⁻¹) và dung lượng hấp phụ cân bằng q_e (mg.g⁻¹).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{và} \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m}$$

Trong đó, C₀, C_t, C_e (mg.L⁻¹) lần lượt là nồng độ ion Ni²⁺ tại thời điểm ban đầu, sau khi hấp phụ tại thời gian t và hấp phụ đạt cân bằng. V (L) là thể tích dung dịch ion Ni²⁺ và m (g) là khối lượng vỏ trấu hoạt hóa (hay vỏ trấu thô) nghiên cứu.

Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt:

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:

$$q_e = K_F . C_e^{1/n}$$

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin:

$$q_e = B \ln(K_T . C_e) \quad (\text{trong đó } B = RT/b_T)$$

Trong đó, q_{max} (mg.g⁻¹) là dung lượng hấp phụ cực đại; K_L, K_F và B_T lần lượt là hằng số hấp phụ Langmuir, Freundlich và Tempkin. Tỉ số 1/n là hệ số Freundlich phản ánh bản chất hóa học của sự hấp phụ; R là hằng số khí (R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹); T là nhiệt độ của quá trình hấp phụ (T = 303K).

Phương trình động học hấp phụ

Động học bậc 1 Lagergren: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 . t$

Động học biểu kiến bậc 2: $\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$

Động học khuếch tán nội Webber – Morris:

$$q_t = k_{id} . t^{0.5} + C$$

Trong đó, k₁, k₂ và k_{id} lần lượt là hằng số tốc độ của động học bậc 1, bậc 2 và động học khuếch tán nội Webber – Morris và t là thời gian tiến hành hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

Thành phần hoá học: lignin, hemicellulose, cellulose của vỏ trấu

Thành phần lignin, hemicellulose, cellulose của vỏ trấu đã được phân tích theo phương pháp pháp Chesson-Datta [10]. Kết quả xác định thành phần được trình bày trong bảng 1).

Bảng 1: Thành phần ligin , hemicellulose và cellulose của vỏ trấu thô và vỏ trấu hoạt hóa

Mẫu	% cellulose	% hemicellulose	% lignin	% tạp chất khác
vỏ trấu thô	31,04%	21,99%	28,73%	18,24%
vỏ trấu hoạt hóa	39,87%	8,29%	8,74%	17,05%

Từ bảng 1 nhận thấy sau khi hoạt hóa vỏ trấu thô bằng NaOH, acid acetic và H₂O₂, hàm lượng hemicellulose giảm từ 21,99% xuống 8,29%. Hàm lượng lignin giảm từ 28,73% xuống 8,74%. Trong khi đó, hàm lượng cellulose thay đổi không đáng kể (chỉ tăng nhẹ từ 31,04% đến 39,87%) . Điều này chứng tỏ việc hoạt hóa vỏ trấu đã làm thay đổi đáng kể (hay loại bỏ) hai thành phần của hemicellulose và ligin trong vỏ trấu.

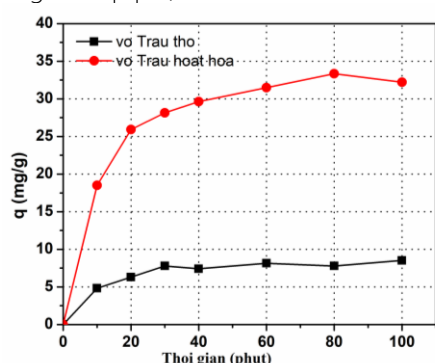
Trong tế bào thực vật có cấu trúc lignocellulose (ví dụ các phế phẩm nông nghiệp như vỏ trấu, vỏ lạc, bã mía, vỏ hoa quả...) thường chứa ba thành phần chính gồm thành phần ligin bao bọc phía trên ngoài tế bào có tác dụng dẫn truyền nước và bảo vệ chống các tác động bên ngoài (nhiệt độ, vi khuẩn, ...), tiếp theo là hemicellulose và trong cùng là thành phần cellulose. Thành phần ligin là polymer dị thể gốc từ phenylpropanoid, không có khả năng hấp phụ ion kim loại nên thường được loại bỏ khi chế tạo vật liệu hấp phụ. Đối với hemicellulose, khả năng hấp phụ ion kim loại cũng không cao do chứa ít các nhóm chức bề mặt nên cũng thường được loại bỏ. Trong số ba thành phần ở trên, cellulose là polysaccharide mà trong phân tử có chứa các liên kết beta 1,4-glycoside và các liên kết liên hydro liên phân tử và nội phân tử tạo nên polymer đại phân tử có khả năng hấp phụ ion kim loại tốt hơn hai thành phần lignin và hemicellulose do chứa nhiều nhóm chức hydroxyl bề mặt.

Khả năng hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu hoạt hóa

Khả năng hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu thô và vỏ trấu sau hoạt hóa được đánh giá qua thông số dung lượng hấp phụ. Hình 2 trình bày sự thay đổi của dung lượng

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.074>

hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu thô và vỏ trấu hoạt hóa theo thời gian hấp phụ.



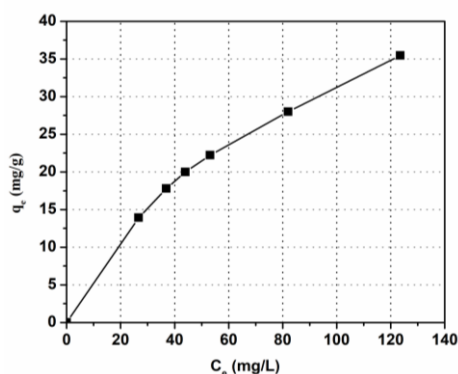
Hình 2: Dung lượng hấp phụ ion Ni²⁺ tại các thời gian hấp phụ khác nhau của vỏ trấu thô và sau hoạt hóa

Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu thô và vỏ trấu hoạt hóa đều tăng theo thời gian hấp phụ. Thời gian hấp phụ đạt cân bằng sau 80 phút, dung lượng hấp phụ cân bằng đạt được 8,5 mg/g và 33,33 mg/g tương ứng với vỏ trấu thô và vỏ trấu hoạt hóa. Điều này cho thấy vỏ trấu hoạt hóa có khả năng hấp phụ ion Ni²⁺ cao hơn (cao gấp khoảng 4 lần) so với vỏ trấu thô.

Nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt

Mối quan hệ giữa nồng độ của chất bị hấp phụ và khả năng hấp phụ của chất hấp phụ ở nhiệt độ cố định được mô tả bởi các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt. Trong nghiên cứu này, khả năng hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu hoạt hóa được phân tích dựa trên bốn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt cơ bản: mô hình Langmuir, mô hình Freundlich, mô hình Tempkin và mô hình Dubinin-Redushkevich.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



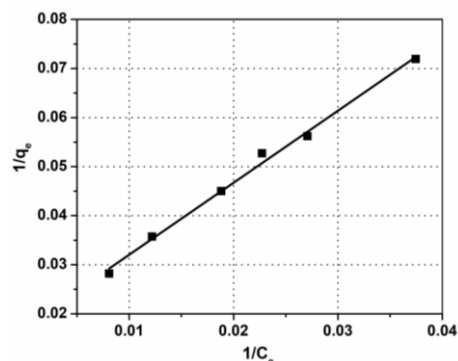
Hình 3: Mối quan hệ giữa nồng độ Ni²⁺ (Ce) và dung lượng hấp phụ ion Ni²⁺ (qe) tại trạng thái cân bằng hấp phụ

Trên hình 3 mô tả mối quan hệ giữa nồng độ Ni²⁺ và dung lượng hấp phụ ion Ni²⁺ của vỏ trấu sau hoạt hóa tại cân bằng hấp phụ. Dải nồng độ đầu của ion Ni²⁺ trong nghiên cứu này 40 – 160 mg/L.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ở dạng tuyến tính (1) [11, 12] :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (1)$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa "1/C_e" và "1/q_e" được thể hiện trên hình 4.



Hình 4: Mối quan hệ tuyến tính giữa "1/C_e" và "1/q_e"

Từ mối quan hệ tuyến tính này, có thể tính toán được các thông số như hằng số cân bằng hấp phụ (K_L), dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) và hệ số tương quan R². Kết quả được chỉ ra trong bảng 2. Hệ số tương quan R² = 0,995, rất gần so với 1, điều này cho thấy các giá trị như thông số hằng số Langmuir K_L = 0,012 L mg⁻¹, dung lượng hấp phụ cực đại ion Ni²⁺ khi hình thành một đơn lớp bề mặt q_{max} = 57,74 mgg⁻¹ có độ tin cậy cao.

Bảng 2: Các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt	Thông số	
Langmuir	K _L (L mg ⁻¹)	0,012
	q _{max} (mgg ⁻¹)	57,47
	R ²	0,995
Freundlich	1/n	0,602
	K _F	4,783
	R ²	0,995
Tempkin	K _T	0,092
	b _T (J.mol)	177,9
	R ²	0,977

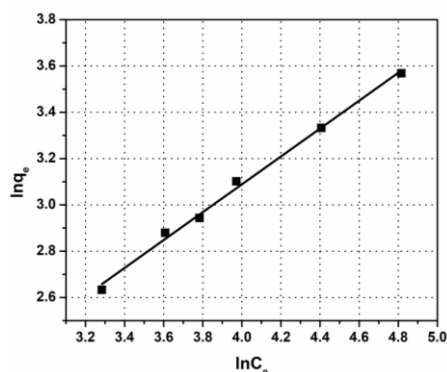
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Một mô hình hấp phụ đẳng nhiệt khác được sử dụng khác với giả thiết của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich giả

thiết rằng quá trình hấp phụ xảy ra đa lớp, mỗi tâm hấp phụ có thể hấp phụ hơn 1 phân tử bị hấp phụ. Khi đó, dạng tuyến tính của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich [13] là:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Hình 5 trình bày mối quan hệ tuyến tính giữa “ $\ln q_e$ ” và “ $\ln C_e$ ”. Các thông số như hằng số cân bằng hấp phụ (K_F), tỉ lệ $1/n$ được tính toán dựa vào độ dốc và điểm giao cắt của đồ thị “ $\ln q_e$ ” và “ $\ln C_e$ ”.



Hình 5: Mối quan hệ tuyến tính giữa “ $\ln q_e$ ” và “ $\ln C_e$ ”

Kết quả tính toán của K_F , tỉ lệ $1/n$ được trình bày trong bảng 2. Từ kết quả ở bảng 2, tỉ lệ $1/n$ và K_F tương ứng thu được là 0,602 và 4,783. Hệ số tương quan $R^2 = 0,995$, rất gần so với 1, điều này cho thấy quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} trên vỏ trấu hoạt hóa cũng tuân theo mô hình Freundlich.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Temkin

Mô hình đẳng nhiệt Temkin quan tâm tới ảnh hưởng của tương tác giữa chất hấp phụ – chất hấp phụ đến cân bằng hấp phụ. Mô hình giả định rằng nhiệt hấp phụ (là hàm của nhiệt độ) của tất cả các phần tử hấp phụ trong một lớp sẽ giảm tuyến tính chứ không phải là logarit với sự tăng của độ che phủ bề mặt. Phương trình này chỉ đúng cho vùng nồng độ trung bình của các ion. Mô hình được cho bởi phương trình sau:

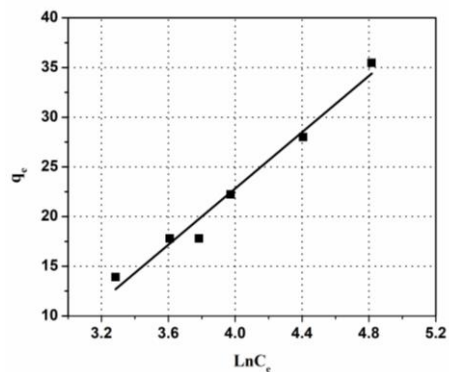
$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (3)$$

Trong đó, $B = RT/b_T$;

Hằng số hấp phụ Temkin (b_T) được tính toán dựa vào dạng tuyến tính của mô hình này (phương trình 4):

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (4)$$

Trên hình 6 biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa “ q_e ” với “ $\ln C_e$ ”



Hình 6: Mối quan hệ tuyến tính giữa “ q_e ” với “ $\ln C_e$ ”

Hằng số hấp phụ Temkin được tính toán bằng 177,9 J/mol = 0,178 KJ/mol. Giá trị của Hằng số hấp phụ Temkin khá nhỏ, cho thấy rằng sự tương tác giữa ion Ni^{2+} với bề mặt chất hấp phụ (vỏ trấu hoạt hóa) không mạnh.

Mô hình động học

Tốc độ của quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu hoạt hóa được đánh giá dựa trên ba mô hình động học: động học biểu biến bậc 1 Lagergren, động học biểu biến bậc 2 và động học Webber –Morris.

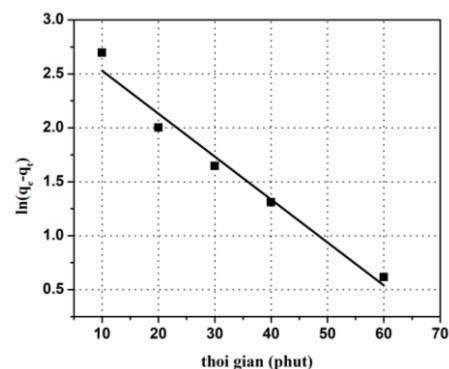
Động học biểu biến bậc 1 Lagergren

Phương trình động học biểu biến bậc 1 Lagergren có dạng [15,16]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Trong đó, q_e ($mg.g^{-1}$) và q_t ($mg.g^{-1}$) lần lượt là dung lượng hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu hoạt hóa tại trạng thái cân bằng hấp phụ và tại thời gian hấp phụ t ; k_1 ($phút^{-1}$) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1.

Hằng số tốc độ k_1 và q_e được tính dựa vào độ dốc và giao điểm của đường tuyến tính “ $\ln(q_e - q_t)$ ” với “ t ” (như được chỉ ra trên hình 7). Giá trị q_e được tính dựa vào phương trình (6) được gọi là q_e tính toán.



Hình 7: Đường tuyến tính “ $\ln(q_e - q_t)$ ” với “ t ”

Từ hình 7, hằng số tốc độ k_1 và q_e được xác định tương ứng bằng $0,0398 \text{ phut}^{-1}$ và $18,67 \text{ mg.g}^{-1}$ (bảng 3). Trong thực tế, giá trị q_e thu được từ thực nghiệm gần bằng (hay xấp xỉ) giá trị q_e tính toán [17]. Mặc dù hệ số tương quan $R^2 = 0,975$, khá cao, gần với 1, nhưng giá trị q_e thực nghiệm (chính là dung lượng hấp phụ cân bằng = $33,33 \text{ mg/g}$ sau 80 phút hấp phụ) khác nhiều so với giá trị q_e tính toán ($18,67 \text{ mg/g}$) thu được từ đường tuyến tính (6). Điều này cho thấy rằng quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu hoạt hóa không tuân theo mô hình động học biểu biến bậc 1 Lagergren.

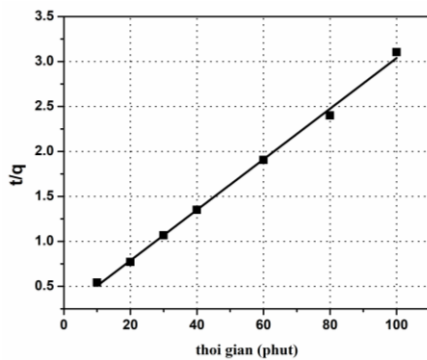
Động học biểu biến bậc 2

Quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu hoạt hóa cũng có thể được xét theo mô hình động học biểu biến bậc 2 [26, 28]:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

Trong đó, k_2 ($\text{g.mg}^{-1} \text{ phut}^{-1}$) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2.

Hằng số tốc độ k_2 và q_e được tính dựa vào độ dốc và giao điểm của đường tuyến tính " t/q_t " với " t " (như được chỉ ra trên hình 8). Giá trị q_e được tính dựa vào phương trình (7) được gọi là q_e tính toán.



Hình 8: Đồ thị tuyến tính " t/q_t " với " t "

Kết quả tính toán giá trị k_2 và q_e tính toán được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Thông số của các mô hình động học hấp phụ

Mô hình động học	Thông số	Giá trị
Biểu kiến bậc 1 Lagergren	k_1 (phut^{-1})	0,0398
	q_e (mg/g)	18,67
	R^2	0,975
Biểu kiến bậc 2	k_2 ($\text{g.mg}^{-1} \text{ Phut}^{-1}$)	0,0035
	q_e (mg/g)	35,46
	R^2	0,998

Từ kết quả cho thấy giá trị q_e tính toán ($35,46 \text{ mg/g}$) xấp xỉ với giá trị q_e thực nghiệm ($33,33 \text{ mg/g}$ - dung

lượng hấp phụ cân bằng sau 80 phút hấp phụ). Điều này có thể cho rằng mô hình động học biểu biến bậc 2 mô tả đúng bản chất của quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu sau hoạt hóa. Mô hình động học biểu biến bậc 2 dựa trên giả thiết giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hấp phụ hóa học. Sự hấp phụ hóa học này có liên quan đến liên kết hóa trị được hình thành từ sự góp chung hay trao đổi đôi electron giữa ion kim loại chuyển tiếp (ion Ni^{2+}) và chất hấp phụ (nhóm chức hydroxyl trên bề mặt vỏ trấu) [18 -21].

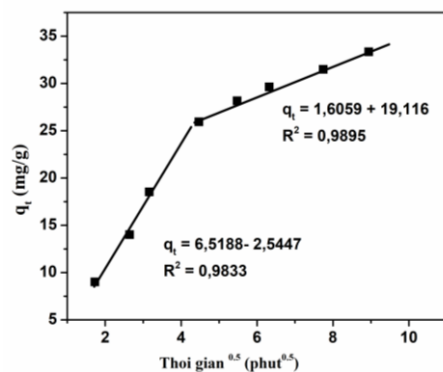
Mô hình khuếch tán nội hạt (IP)

Mô hình IP được áp dụng rộng rãi để kiểm tra bước quyết định tốc độ trong quá trình hấp phụ. Sự hấp phụ của chất tan trong dung dịch liên quan đến sự chuyển khối của chất hấp phụ (film diffusion), khuếch tán bề mặt (surface diffusion) và khuếch tán lỗ xốp (pore diffusion). Khuếch tán màng là một bước độc lập, trong khi khuếch tán bề mặt và lỗ xốp có thể xảy ra đồng thời. IP được nghiên cứu bằng cách xem xét mô hình của Weber và Morris (1963), [19, 21]. (phương trình (8)):

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (8)$$

Trong đó, q_t (mg.g^{-1}) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t ; k_{id} ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{phut}^{-0.5}$) là hằng số tốc độ khuếch tán nội; C (mg.g^{-1}) là độ dày của lớp biên.

Dựa vào đồ thị tuyến tính " q_t " theo " $t^{0.5}$ ", các thông số (k_{id} và C) được xác định từ độ dốc và giao điểm của đồ thị (như được chỉ ra trên hình 9).



Hình 9: Đồ thị tuyến tính " q_t " với " $t^{0.5}$ "

Từ hình 9 nhận thấy, đồ thị tuyến tính " q_t " theo " $t^{0.5}$ " không đi qua gốc tọa độ mà được phân tách thành hai đường rõ rệt với hệ số tương quan R^2 khá cao ($> 0,983$). Điều này có nghĩa là quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu sau hoạt hóa là quá trình hấp phụ nhiều giai đoạn tương ứng với các cơ chế khác nhau kiểm soát quá trình hấp phụ. Đoạn tuyến tính đầu tiên là quá trình hấp phụ tức thời hay hấp phụ bề mặt ngoài.

Trong khi đó, đoạn tuyến tính thứ hai thể hiện sự khuếch tán nội hạt hay quá trình khuếch tán mao quản. Hằng số khuếch tán được xác định bằng 6,518 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{phut}^{-0.5}$) và 1,605 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{phut}^{-0.5}$) ứng với đoạn tuyến tính đầu tiên và đoạn tuyến tính thứ 2

Kết luận

Vỏ trấu hoạt hóa bởi tác nhân NaOH, acid acetic và H_2O_2 có khả năng hấp phụ tốt ion Ni^{2+} với dung lượng hấp phụ cực đại 57,46 mg/g. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và động học biểu kiến bậc 2 là mô hình mô tả tốt nhất quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} của vỏ trấu sau hoạt hóa. Quá trình hấp phụ nhiều giai đoạn (hấp phụ bề mặt ngoài và quá trình khuếch tán mao quản) được đề xuất để đánh giá bản chất của quá trình hấp phụ này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-SPH-14.

Tài liệu tham khảo

- O. A. Oyewo, B. Mutesse, T. Y. Leswif, and M. S. Onyango, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 4 103251 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103251>
- M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials* 170 2-3 (2009) 969–977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>
- Y. Wu, H. Luo, H. Wang, L. Zhang, P. Liu, and L. Feng, *Journal of Colloid and Interface Science* 436 (2014) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.068>
- A. Öztürk, T. Artan, and A. Ayar, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 34 2 (2004) 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.11.008>
- N. Sharma, K. Kaur, and S. Kaur, *Journal of Hazardous Materials* 163 2-3 (2009) 1338–1344.
- R. Chand, T. Watari, K. Inoue, T. Torikai, and M. Yada, *Separation and Purification Technology* 65 3 (2009) 331–336.
- Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277–296.
- Anwar, *AIP Conference Proceedings* 1823 020013 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4978086>
- Archana M. Das, Abdul A. Ali, Manash P. Hazarika, *Carbohydrate Polymers* 112 (2014) 342–349.
- Mardiyati, Steven, Raden Reza Rizkiansyah, A. Senoaji, R. Suratman, *AIP Conference Proceedings* 1725 020043 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4945497>.
- Y. Ho, A.E. Ofomaja, *Biochemical Engineering Journal* 30 (2006) 117 – 123.
- Y. Ho, *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (1): (2006) 5-18.
- D. A.O, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, and O. Dada, *IOSR Journal of Applied Chemistry* 3 1 (2012) 38–45.
- E. Çalıřkan and S. Gökçü, *Separation Science and Technology* 45 2 (2010) 244–255.
- S. Lagergren, *K. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (4) (1898) 1-39.
- Y.S. Ho, G. McKay, *Water Research* 34 (2000) 735–742.
- J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 616–645.
- Ningchuan Feng, Xueyi Guo, Sha Liang, Yanshu Zhu, Jianping Liu, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 49–54.
- S. Gupta, S. K. Sharma, and A. Kumar, *Water Science and Engineering* 12 1 (2019) 27–36.
- Muhammad Iqbal, Asma Saeed, and Imran Kalim, *Separation Science and Technology* 44 (2009) 3770–3791.
- R. Chanda, A. H. Mithun, Md. Abu Hasan, and Biplob Kumar Biswa, *Hindawi Journal of Chemistry* (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/4558271>