

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ VÀ TRAO ĐỔI ION CỦA XƠ DỪA VÀ VỎ TRÁU BIẾN TÍNH

Lê Thanh Hưng ⁽¹⁾, Phạm Thành Quân ⁽¹⁾, Lê Minh Tâm ⁽¹⁾, Nguyễn Xuân Thơm ⁽²⁾

(1) Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(2) Viện Công Nghệ Hóa Học TpHCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 01 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 12 tháng 05 năm 2008)

TÓM TẮT: Hiện nay trên thế giới đã sử dụng nhiều loại (polymer thiên nhiên) phế thải nông nghiệp để xử lý nước. Bài báo trình bày các nghiên cứu thực nghiệm về biến tính xơ dừa, vỏ trấu bằng acid citric và khả năng trao đổi ion cũng như khả năng hấp phụ các ion kim loại Ni²⁺ và Cd²⁺ của chúng. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng xơ dừa và trấu biến tính bằng acid citric có khả năng hấp phụ Ni²⁺ và Cd²⁺ tương đương với Zeolite, trong đó xơ dừa biến tính là vật liệu hấp phụ và trao đổi ion tốt hơn trấu biến tính.

Key words: coconut fiber, rice husk, heavy metal, acid citric, ion exchange, bioadsorption.

1. GIỚI THIỆU

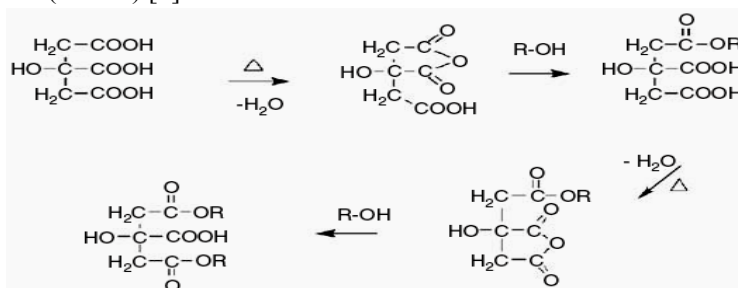
Cùng với sự gia tăng các hoạt động công nghiệp là việc sản sinh các chất thải nguy hại, tác động tiêu cực trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, lọc hóa dầu hay công nghệ dệt nhuộm... đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các kim loại nặng độc hại như Cu, Pb, Ni, Cd, As, Hg... [1,4]. Những kim loại này có liên quan trực tiếp đến các biến đổi gen, ung thư cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường [1,2]. Đối với những nước đang phát triển như Việt Nam, qui mô công nghiệp chủ yếu ở mức vừa và nhỏ, việc xử lý nước thải gặp nhiều khó khăn do chi phí xử lý cao, khả năng đầu tư thấp [3,4]. Các phụ phẩm nông nghiệp do đó được nghiên cứu nhiều để sử dụng trong việc xử lý nước vì chúng có các ưu điểm là giá thành rẻ, là vật liệu có thể tái tạo được và thành phần chính của chúng chứa các polymer dễ biến tính và có tính chất hấp phụ hoặc/và trao đổi ion cao [1,2,3].

Các vật liệu lignocelluloses như mùn cưa, xơ dừa, trấu, vỏ các loại đậu, bã mía... đã được nghiên cứu cho thấy có khả năng tách các kim loại nặng hòa tan trong nước nhờ vào cấu trúc nhiều lỗ xốp và thành phần gồm các polymer như cellulose, hemicelluloses, pectin, lignin và protein. Các polymer này có thể hấp phụ nhiều loại chất tan đặc biệt là các ion kim loại hóa trị hai. Các hợp chất polyphenol như tannin, lignin trong gỗ được cho là những thành phần hoạt động có thể hấp phụ các kim loại nặng. Reddad (2002) [8] cho rằng các vị trí anionic phenolic trong lignin có ái lực mạnh đối với các kim loại nặng. Mykola (1999) [9] cũng chứng tỏ rằng các nhóm acid galacturonic trong pectin là những vị trí liên kết mạnh với các cation.

Các nhóm hydroxyl trên cellulose cũng đóng một vai trò quan trọng trong khả năng trao đổi ion của các lignocelluloses. Bản thân các nhóm này có khả năng trao đổi yếu vì liên kết OH ở đây phân cực chưa đủ mạnh. Nhiều biện pháp biến tính đã được công bố như oxy hóa các nhóm hydroxyl thành các nhóm chức acid hoặc sulfo hóa bằng acid sulfuric.

Gần đây nhất là phương pháp ester hóa cellulose bằng acid citric. James D. Mc Sweeny (2006) đã dùng acid citric hoạt hóa gỗ Aspen [5], Wayne E. Marshall (2006) dùng acid citric hoạt hóa vỏ đậu nành đều nhận thấy một sự gia tăng đáng kể khả năng tách loại các ion kim

loại tan trong nước [6]. Quá trình hoạt hóa bao gồm các bước ngâm vật liệu trong dung dịch acid citric bão hòa sau đó sấy khô, các phân tử acid citric khi đó sẽ thấm sâu vào các mao quản của vật liệu. Tiếp theo nung ở nhiệt độ khoảng 120°C trong 8 giờ [7]. Acid citric đầu tiên sẽ chuyển thành dạng anhydric, tiếp theo là phản ứng ester hóa xảy ra giữa anhydric acid và các nhóm hydroxyl của cellulose. Tại vị trí phản ứng như vậy đã xuất hiện hai nhóm chức acid (từ acid citric) có khả năng trao đổi ion. Nếu tăng nhiệt độ hoặc kéo dài thời gian phản ứng, quá trình ester hóa có thể tiếp tục xảy ra đối với các nhóm acid còn lại của acid citric làm giảm khả năng trao đổi ion (Hình 1) [5].



Hình 1. Ester hóa cellulose bằng acid citric

So với các biện pháp biến tính cellulose trước đó, phương pháp sử dụng acid citric có nhiều ưu điểm như điều kiện phản ứng đơn giản, tác nhân acid không độc hại, giá thành không cao. Phương pháp này được nhiều tác giả khác ứng dụng rất hiệu quả cho các phụ phẩm nông nghiệp là các loại vật liệu xốp dễ dàng cho acid citric ngấm vào bên trong. Tuy nhiên đối với một số gỗ cứng, biện pháp này cho hiệu quả không cao.

Với mục tiêu tìm kiếm một loại phụ phẩm nông nghiệp có khả năng xử lý hiệu quả các cation cũng như anion, trong những nghiên cứu ban đầu này chúng tôi chọn hai sản phẩm phụ trong nông nghiệp phổ biến ở đồng bằng sông Cửu Long là xơ dừa và vỏ trấu để khảo sát khả năng tách ion kim loại ra khỏi nước của chúng. Quá trình biến tính bằng acid citric cũng được áp dụng để xem xét hiệu quả của nó trên hai vật liệu trên.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và phương pháp

2.1.1. Nguyên vật liệu – hóa chất nghiên cứu

Hóa chất dùng trong thí nghiệm là NiCl₂.6H₂O, CdCl₂.H₂O, Zeolit A, Dimethylglyoxim và Dithizon dạng PA của Merck; nhựa cationit của Mỹ. Các dung môi CHCl₃, CCl₄, acid citric của Shanou Xilong (Trung Quốc) và nước cất một lần. Các hóa chất được pha trong các dung môi thích hợp để tạo các dung dịch có nồng độ xác định và không qua xử lý gì thêm. Xơ dừa Bến Tre, trấu Tiền Giang được sử dụng trong nghiên cứu này.

2.1.2. Quá trình hoạt hóa

Xơ dừa và vỏ trấu được rửa sạch bằng nước thủy cục để xử lý tạp cơ học. 200 g vật liệu khô được ngâm vào 2,5 lít dung dịch acid citric bão hòa trong 48 giờ. Sau đó, xơ dừa và trấu được lấy ra khỏi dung dịch acid citric, để khô tự nhiên ở điều kiện phòng thí nghiệm. Các vật liệu này được sấy ở 60°C trong 5 giờ, và hoạt hóa ở 120°C trong 8 giờ. Vật liệu sau khi hoạt hóa được ngâm rửa bằng 5 lít nước cất trong 4 giờ, lặp lại quá trình này 3 lần nhằm rửa hết acid citric dư. Sau đó sấy lại ở 60°C trong 6 giờ, bảo quản trong các bao plastic.

Đối với nhóm không hoạt hóa, 200 gam vật liệu được ngâm với 5 lít nước cất trong 4 giờ, lặp lại quá trình này 3 lần tương tự đối với nhóm vật liệu có hoạt hóa để loại các tạp chất có trong xơ dừa và trấu.

2.1.3. Thiết bị nghiên cứu

Phản ứng được thực hiện trong thiết bị Jatest gồm 6 hệ thống khuấy hoạt động cùng chế độ. Nồng độ cation được xác định bằng phương pháp so màu trên máy Genesis 20 (Anh Quốc). Độ dẫn điện riêng và pH các dung dịch được đo bằng máy đo độ dẫn WTW LF330 và máy đo pH Cyberscan 510 (Anh Quốc). Đối với mẫu chứa đồng thời Ni^{2+} và Cd^{2+} , nồng độ của chúng được xác định bằng phương pháp AAS trên máy Perkin Elmer 3300.

2.2. Mô tả thí nghiệm

Cân chính xác 2 g vật liệu bằng cân phân tích cho vào bercher 250ml. Thêm 200ml dung dịch chứa kim loại có nồng độ xác định, đo nhanh độ dẫn điện riêng và pH ban đầu của hệ. Thực hiện phản ứng trong 60 phút, cố định chế độ khuấy bằng máy Jatest cho tất cả các thí nghiệm. Lọc nhanh, đo độ dẫn và pH sau phản ứng. Dung dịch qua lọc được pha loãng đến nồng độ thích hợp để xác định nồng độ Ni^{2+} (Đo độ hấp thụ của mẫu ở bước sóng 375nm, đường chuẩn $C(\text{ppm}) = 1,7804A - 0,01039$; $R2 = 0,9993$) và xác định nồng độ Cd^{2+} (bước sóng 520nm, đường chuẩn $C(\text{ppm}) = 1,321A - 0,0312$; $R2 = 0,9913$). Từ đó tính dung lượng xử lý (lượng cation xử lý trên 1 g vật liệu, mg/g) và hiệu suất tách loại cation (%) của xơ dừa và trấu. So sánh với các vật liệu tương ứng không hoạt hóa và các loại trao đổi ion thông dụng là nhựa cationit và zeolit A. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 2 lần, kết quả được đánh giá trên giá trị trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát sự thay đổi pH, độ dẫn của dung dịch Ni^{2+} và Cd^{2+}

Như đã nêu trong phần giới thiệu, khả năng tách loại ion kim loại ra khỏi dung dịch nước là do sự hấp phụ hoặc/và sự trao đổi ion của các polymer có trong thành phần của phụ phẩm nông nghiệp. Nếu sự trao đổi ion có xảy ra, hai ion H^+ sẽ thay thế cho một ion kim loại hóa trị hai, kết quả sẽ làm giảm pH đồng thời tăng độ dẫn điện riêng χ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) của dung dịch. Khảo sát sự thay đổi pH và độ dẫn điện của hai dung dịch Ni^{2+} và Cd^{2+} khi ngâm trong trấu và xơ dừa có và không có hoạt hóa bằng acid citric (Bảng 1, 2, 3, 4) đều nhận thấy pH dung dịch giảm đồng thời độ dẫn điện riêng tăng. Mức độ thay đổi pH và χ trên các dung dịch ngâm trong vật liệu có hoạt hóa bằng acid citric lớn hơn so với dung dịch ngâm trong vật liệu không hoạt hóa. Như vậy khi chưa hoạt hóa đã có sự trao đổi ion xảy ra và quá trình này được tăng cường đối với vật liệu đã hoạt hóa.

Bảng 1. pH dung dịch Nickel trước và sau xử lý

$[Ni^{2+}]$, ppm	Nhựa cationit		Zeolit A		Xơ dừa hoạt hóa		Xơ dừa không hoạt hóa		Trấu hoạt hóa		Trấu Không hoạt hóa	
	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁
100	4,52	3,34	6,55	5,41	6,25	5,25	5,32	4,69	5,20	4,40	5,69	5,00
50	4,64	4,00	6,75	5,85	6,35	5,21	5,89	5,23	5,41	4,75	5,88	5,25
10	4,75	4,58	6,93	6,08	6,53	5,66	6,03	5,46	5,53	4,90	5,97	5,52
5	4,86	4,78	7,17	6,36	7,01	6,42	6,55	5,94	5,65	5,41	6,35	6,01
1	5,01	4,91	7,15	6,55	7,05	6,82	6,67	6,03	5,70	5,48	6,37	6,01

Bảng 2. Độ dẫn dung dịch Nickel trước và sau xử lý

[Ni ²⁺] ppm	Nhựa cationit		Zeolit A		Xơ dừa hoạt hóa	
	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm
100	92,30	149,82	102,51	168,30	107,10	175,78
50	50,65	79,72	60,12	95,34	50,45	76,81
10	19,54	29,83	34,56	51,43	21,90	32,58
5	18,01	27,02	15,21	22,48	17,65	25,44
1	16,32	24,14	10,12	12,93	12,17	17,50
[Ni ²⁺] ppm	Xơ dừa không hoạt hóa		Trấu hoạt hóa		Trấu Không hoạt hóa	
	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm
100	85,55	133,86	82,51	131,25	78,14	114,73
50	38,14	57,10	40,12	61,32	36,55	51,83
10	25,55	35,51	14,56	21,64	12,11	16,13
5	20,14	27,11	10,21	14,32	8,96	11,52
1	19,52	25,22	10,12	12,95	7,56	9,34

Bảng 3. pH dung dịch Cadmium trước và sau xử lý

[Cd ²⁺] ppm	Nhựa cationit		Zeolit A		Xơ dừa hoạt hóa		Xơ dừa không hoạt hóa		Trấu hoạt hóa		Trấu Không hoạt hóa	
	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁	pH ₀	pH ₁
100	5,54	3,94	5,87	4,31	4,26	3,12	5,02	3,70	4,40	3,28	5,40	4,14
50	5,61	4,66	6,25	5,23	4,52	3,78	5,33	4,54	4,99	4,30	5,49	4,22
10	5,71	5,29	6,75	5,76	4,70	3,96	5,67	4,84	5,15	4,96	5,64	5,48
5	5,75	5,47	6,89	6,40	4,86	4,21	6,11	5,29	5,32	5,16	5,82	5,69
1	6,85	6,66	7,33	7,10	5,01	4,82	6,25	6,11	5,96	5,79	5,96	5,79

Bảng 4. Độ dẫn dung dịch Cadmium trước và sau xử lý

[Cd ²⁺] ppm	Nhựa cationit		Zeolit A		Xơ dừa hoạt hóa	
	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm
100	50,6	72,57	46,5	62,11	75,91	114,05
50	30,5	39,67	30,25	40,32	50,29	72,72
10	13,5	16,79	10,01	13,22	22,4	31,28
5	12,95	15,61	9,87	12,50	18,52	24,77
1	10,87	12,92	8,96	11,28	14,68	19,05
[Cd ²⁺] ppm	Xơ dừa không hoạt hóa		Trấu hoạt hóa		Trấu Không hoạt hóa	
	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm	χ_0 , μS/cm	χ_1 , μS/cm
100	52,17	65,29	59,35	80,87	49,39	63,59
50	35,36	42,54	45,35	61,46	31,35	40,30
10	18,97	22,39	24,83	32,56	14,83	18,95
5	11,32	12,68	20,55	26,16	10,55	13,36
1	9,12	10,07	18,21	22,60	9,21	10,44

Nồng độ dung dịch ban đầu cũng ảnh hưởng rất nhiều đến sự thay đổi trên. Nồng độ dung dịch càng cao thì độ tăng độ dẫn điện riêng và độ giảm độ pH càng lớn.

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ hoặc/và trao đổi ion Ni²⁺, Cd²⁺

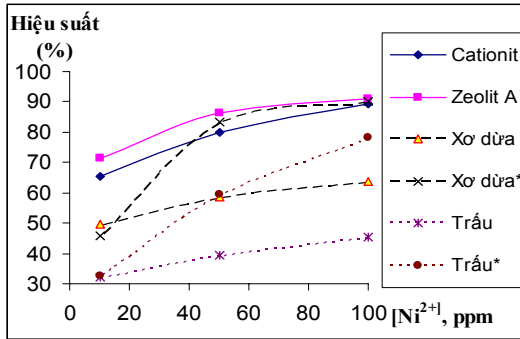
Khả năng xử lý ion kim loại của xơ dừa và trấu được khảo sát trên hai dung dịch mô phỏng là dung dịch Ni²⁺ và Cd²⁺ ở các nồng độ khác nhau. Kết quả được so sánh với các loại nhựa trao đổi ion thông dụng và zeolite – A.

Bảng 5. Hiệu suất (%) xử lý Ni²⁺

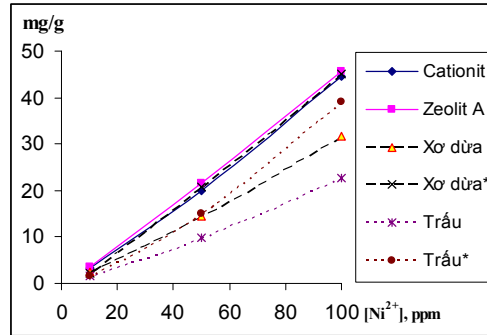
C, ppm	100	50	10
Cationit	89,21	79,84	65,62
Zeolit A	91,23	86,23	71,51
Xơ dừa	63,51	58,42	45,96
Xơ dừa*	90,22	83,24	49,73
Trấu	45,21	39,40	32,17
Trấu*	78,41	59,63	32,59

Bảng 6. Dung lượng (mg/g) xử lý Ni²⁺

C, ppm	100	50	10
Cationit	49,60	22,46	3,78
Zeolit A	55,65	25,55	3,93
Xơ dừa	31,75	14,60	2,29
Xơ dừa*	54,11	25,81	2,48
Trấu	22,60	9,86	1,60
Trấu*	39,21	14,90	1,63



Hình 2. Hiệu suất xử lý Nickel



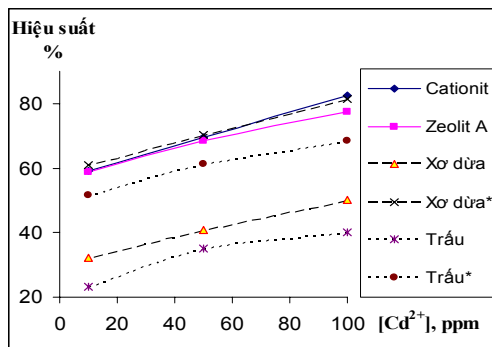
Hình 3. Dung lượng xử lý Nickel

Bảng 7. Hiệu suất xử lý (%) Cd²⁺

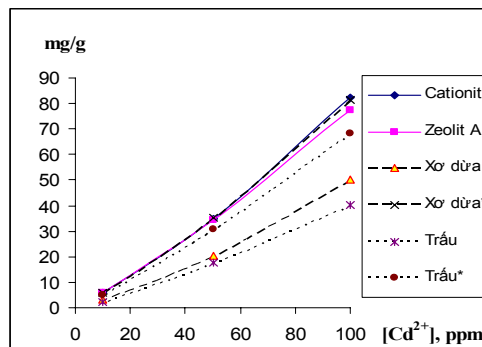
C, ppm	100	50	10
Cationit	82,46	69,37	59,11
Zeolit A	77,56	68,52	58,93
Xơ dừa	50,23	40,98	32,15
Xơ dừa*	81,24	70,36	60,88
Trấu	40,12	35,21	23,17
Trấu*	68,41	61,35	51,55

Bảng 8. Dung lượng (mg/g) xử lý Cd²⁺

C, ppm	100	50	10
Cationit	41,23	17,34	2,95
Zeolit A	38,78	17,13	2,94
Xơ dừa	25,11	10,24	1,60
Xơ dừa*	40,62	17,59	3,04
Trấu	20,06	8,80	1,15
Trấu*	34,20	15,33	2,57



Hình 4. Hiệu suất xử lý Cadmium



Hình 5. Dung lượng xử lý Cadmium

(* tương ứng với vật liệu có hoạt hóa)

Từ số liệu thu được trong các bảng 5-8, một số nhận xét có thể được rút ra như sau:

- Xơ dừa sau khi hoạt hóa có khả năng hấp phụ/trao đổi ion rất cao ngang bằng với nhựa trao đổi ion hoặc zeolite A. Hiệu suất xử lý Ni²⁺ đạt 90,22% và 83,24% tương ứng với nồng độ Ni²⁺ là 100 ppm và 50 ppm, ngang với zeolite A. Hiệu suất xử lý Cd²⁺ ở hai nồng độ trên là 81,21% và 70,36%, ngang với nhựa trao đổi ion. Dung lượng xử lý một lần cũng tương đương nhựa trao đổi ion và zeolite A.

- Khả năng hấp phụ/trao đổi ion Ni²⁺ và Cd²⁺ của trấu hoạt hóa thấp hơn so với xơ dừa hoạt hóa. Hiệu suất xử lý Ni²⁺ và Cd²⁺ ở nồng độ 100 ppm và 50 ppm tương ứng là 78,41%; 59,63% và 68,41%; 61,35%.

- Xơ dừa và trấu không hoạt hóa vẫn có khả năng hấp phụ/trao đổi ion Ni²⁺ và Cd²⁺. Tuy hiệu suất xử lý của xơ dừa không hoạt hóa (63,51% đối với Ni²⁺ nồng độ 100 ppm) thấp hơn so với xơ dừa đã được hoạt hóa nhưng nguyên liệu này rất phong phú và rất rẻ nên 63,51% vẫn là một số liệu rất có ý nghĩa.

- Quá trình hoạt hóa bằng acid citric đã có hiệu quả rõ rệt làm tăng hiệu suất xử lý lên khoảng 30% (63,51% → 90,22% đối với xơ dừa và 45,21% → 78,41% đối với trấu). Khả năng xử lý của trấu kém hơn so với xơ dừa có thể do khả năng hấp phụ ban đầu kém hơn, vì hàm lượng thấp các polymer có tác dụng hấp phụ như lignin, tannin. Tuy nhiên khả năng trao đổi ion vẫn tương đương xơ dừa vì vậy sau khi hoạt hóa các nhóm OH, độ tăng hiệu suất là 30% giống như xơ dừa.

- Các số liệu thu được ở nồng độ các ion là 10 ppm có sự sụt giảm rõ rệt hiệu suất xử lý của cả xơ dừa và trấu. Chúng tôi cho rằng có lẽ phương pháp so màu sử dụng ở vùng nồng độ thấp không chính xác và đã sử dụng phương pháp AAS để kiểm tra lại kết quả ở nồng độ các ion là 10 ppm. Kết quả cho thấy hiệu suất ở nồng độ 10 ppm thực chất vẫn cao như ở vùng nồng độ cao.

Bảng 9. Kết quả xử lý dung dịch Ni²⁺ và Cd²⁺ nồng độ 10 ppm bằng phương pháp AAS

	Xơ dừa hoạt hóa	Vỏ trấu hoạt hóa
Ni ²⁺ , %	88,92	68,89
Cd ²⁺ , %	81,46	63,03

4. KẾT LUẬN

Kết quả khảo sát cho thấy hai loại phụ phẩm nông nghiệp là xơ dừa và trấu có khả năng hấp phụ/trao đổi ion Ni^{2+} và Cd^{2+} với hiệu suất khá cao (50 – 60% đối với xơ dừa và 40 – 45% đối với trấu).

Việc hoạt hóa xơ dừa và trấu bằng acid citric có tác dụng nâng cao rõ rệt hiệu suất xử lý ion Ni^{2+} và Cd^{2+} , làm tăng hiệu suất cả hai lên khoảng 30%. Hiệu suất này không thay đổi nhiều khi thay đổi nồng độ ion kim loại trong dung dịch.

Khả năng hấp phụ/trao đổi ion rõ ràng phụ thuộc nhiều vào bản chất cấu trúc của nguyên liệu. Cần có những nghiên cứu thêm về cấu trúc (bề mặt riêng) và thành phần (thành phần các polymer) nguyên liệu để hiểu rõ nguyên nhân giúp xơ dừa có khả năng hấp phụ/trao đổi ion tốt hơn trấu. Trên cơ sở đó có thể định hướng nhanh chóng loại nguyên liệu nào có khả năng hấp phụ/trao đổi ion tốt nhất.

ABILITY OF ADSORBING AND ION-EXCHANGING OF MODIFIED COCONUT FIBER AND RICE HUSK

Le Thanh Hung⁽¹⁾, Pham Thanh Quan⁽¹⁾, Le Minh Tam⁽¹⁾, Nguyen Xuan Thom⁽²⁾

(1) University of Technology, VNU-HCM

(2) Chemical Technology Institute, HCMC

ABSTRACT: *Lignocellulose materials such as coconut fiber and rice husk can function as bioadsorbent and / or ion-exchanger in removing heavy metal ions. In this paper a study of removing heavy metal ions Cd^{2+} and Ni^{2+} by coconut fiber and rice husk are conducted to investigate their ability of adsorbing and ion-exchanging. Results obtained show that activated coconut fiber can remove heavy metals Cd^{2+} and Ni^{2+} as effectively as Zeolite A and cationit resin. Ability of rice husk is somewhat less effective than coconut fiber.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. N. A. Adesola Babarinde1, J. Oyebamiji.Babalola and R. Adebowale Sanni, *Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf*, Ibadan, Nigeria (2006).
- [2]. James S. Han, *Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials selection process, fiberization, chemical modification, and mat formation*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, USA, (1999).
- [3]. J.C Igwe , E.C.Nwokennaya and A.A. Abia, *The role of pH in heavy metal detoxification by biosorption from aqueous solutions containing chelating agents*, P.M.B 2000 Uturu, Abia State Nigeria (2005).
- [4]. Jame W.Patterson, *Industrial Wastewater Treatment Technology, second edition*, Butterworth – Heinemann, Boston – London – Singapore – Sedney – Toronto – Wellington (1985).
- [5]. James D. Mc Sweeny, Roger M. Rowell, Soo-Hong Min, *Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion*, Journal of Natural Fibers, Vol. 3(1) (2006).

- [6]. Wayne E. Marshall, *Dual-functional ion exchange resins from agricultural by-products*, US Patent Issued on August 29, 2006, United States Patent 7098327, (2006).
- [7]. Wayne E. Marshall et al, *Enhanced Metal Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid*, *Bioresource Technology*, vol. 69, pp. 263-268 (1999).
- [8]. Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres, M.C. Ralet, J. F. Thibault, and P. L. Cloirec, *Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp*. *Carbohydrate Polymers* 49: 23-31. (2002).
- [9]. Mykola, T. K., L. A. Kupchik, and B.K. Veisoc, *Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions*. *Chemosphere*, 38(11): 2591-2596. (1999).