



Nghiên cứu khả năng hấp phụ Zn^{2+} bằng nanocomposit hydroxyapatit/Chitosan Research on adsorption of Zn^{2+} by hydroxyapatite/Chitosan nanocomposite

Lê Thị Duyên^{1,2,*}, Lê Thị Phương Thảo¹, Võ Thị Hạnh¹, Đinh Thị Mai Thanh^{3,4}

¹ Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

² Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

³ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

⁴ Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: lethiduyen@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 08/6/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

hydroxyapatite/chitosan

nanocomposite, adsorption, removal of Zn^{2+} ion.

ABSTRACT

Hydroxyapatite/chitosan nanocomposite (n-HAp/ChS) was synthesized by chemical precipitation method from 0.5 M $Ca(NO_3)_2$ + 5 % chitosan/2 % acetic acid solution and 0.3 M $(NH_4)_2HPO_4$ solution at pH 10-11 using 28 % NH_3 solution for the adsorption of Zn^{2+} from aqueous solution. The effect of factors on the Zn^{2+} adsorption efficiency and capacity was investigated. The adsorption efficiency and capacity obtained 96.3 % and 19.26 mg/g respectively at optimal condition: pH 6.3, n-HAp/ChS mass of 3 g/L, initial concentration of 20 mg/L Zn^{2+} , contact time 30 minutes at room temperature (30°C).

Giới thiệu chung

Trong một vài thập kỷ gần đây, nền kinh tế đất nước đang từng bước phát triển, đặc biệt là các ngành công nghiệp. Bên cạnh những tác động tích cực của sự phát triển công nghiệp thì còn gây ra những tác động xấu đến môi trường và sức khỏe con người, do quá trình thải ra môi trường các chất thải chưa được xử lý triệt để. Các ion kim loại nặng được thải ra do các ngành công nghiệp như mạ điện, thuộc da, dệt nhuộm, chế biến thép, luyện kim, hóa chất, sơn,..., khi xả thải vào môi trường làm ô nhiễm nguồn nước. Các chất thải này gây ảnh hưởng rất lớn ngay cả khi chúng có nồng độ thấp do độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể sống.

Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như: phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp kết tủa điện hóa, phương pháp

tách bằng màng, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học v.v.. [1]. Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ cho hiệu quả xử lý cao được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Kẽm là nguyên tố vi lượng cần thiết trong cơ thể, nhưng khi nồng độ quá giới hạn cho phép thì sẽ gây ra các triệu chứng: nôn mửa, mất nước, buồn ngủ, hôn mê, mất cân bằng điện phân, đau bụng, thiếu sự phối hợp giữa các cơ bắp và suy thận. Kẽm làm tăng nguy cơ bệnh thiếu máu, tổn thương tuyến tụy, làm giảm các cholestetrol tốt và tăng mức cholesterol xấu và có thể tăng các triệu chứng của bệnh Alzheimer. Kẽm có khả năng gây ung thư đột biến, gây ngộ độc hệ thần kinh và thậm chí ảnh hưởng đến việc sinh sản, quái thai [2]. Để loại bỏ Zn^{2+} , có thể dùng các chất hấp phụ phổ biến như: cac bon hoạt tính, đất sét, zeolit, chitosan, apatit, các chất hấp phụ sinh học và các phế

phẩm nông nghiệp [1, 3], Tuy nhiên, việc tìm kiếm những vật liệu có khả năng hấp phụ hiệu quả, hạn chế chi phí và sau khi xử lý không gây độc hại cho con người là rất cần thiết. Vật liệu tổ hợp (composit) của HAp với các polyme như: Polylactic axit, collagen, chitosan, chitin, polyetylen v.v... không những dùng làm vật liệu sinh học tốt hơn mà còn tăng khả năng hấp phụ một số chất lên bề mặt so với HAp. Các vật liệu composit này đã được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau và bên cạnh những ứng dụng trong y sinh còn được ứng dụng xử lý một số chất gây ô nhiễm trong môi trường nước như: Phenol, đồ Công gô, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} , AsO_4^{3-} , F^- , ... [4-11].

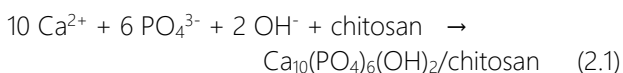
Nano composit hydroxyapatit/chitosan (n-HAp/ChS) được tạo nên bởi hai thành phần: hydroxyapatit (HAp) và Chitosan (ChS). Trong đó HAp là thành phần chính cấu tạo nên xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú [10]. Chitosan là một polyme tự nhiên, một dạng deacetylát của chitin - chất được chiết tách từ mai mực, vỏ tôm,.... Chitosan chuyển hóa trong cơ thể người thành những hợp chất không độc, không gây hại đến sức khỏe con người. Ngoài ứng dụng trong y-sinh học, n-HAp/ChS còn được ứng dụng để xử lý nước uống, nước sinh hoạt do có khả năng hấp phụ một số chất và ion độc hại có nồng độ cao vượt quá tiêu chuẩn cho phép trong nước, nhưng không gây ra những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người.

Trong các công bố trước, chúng tôi đã công bố tổng hợp n-HAp/ChS bằng phương pháp kết tủa hóa học [12] và ứng dụng để xử lý Cu^{2+} [13]. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước của n-HAp/ChS.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp bột n-HAp/ChS

Bột n-HAp/ChS được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, đi từ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ trong dung môi nước và chitosan/axit axetic 2 % theo sơ đồ sau [12]:



Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,3 M được bổ sung vào dung dịch hỗn hợp có chứa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M và chitosan 5 %/axit axetic 2 % với tốc độ 1 mL/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định ở 10-11 bằng dung dịch NH_3 28 %, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi thêm hết $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, tiếp tục khuấy 4 giờ và già hóa 18 giờ, mẫu được lọc, rửa bằng li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút cho đến khi về pH trung tính. Sau đó,

mẫu được sấy ở 80°C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã não thu được bột n-HAp/ChS màu trắng, có dạng hình trụ nhỏ, khá đồng đều với kích thước khoảng $17 \times 30 \text{ nm}$ [12].

Các nhóm chức đặc trưng của bột n-HAp/ChS được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (IR) trên thiết bị Nicolet 6700 sử dụng kỹ thuật ép viên KBr trong khoảng 4000 đến 400 cm^{-1} , với độ phân giải 8 cm^{-1} . Thành phần pha được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM S4800 của hãng Hitachi.

Từ phổ XRD, có thể tính được đường kính trung bình của tinh thể n-HAp/ChS theo công thức Scherer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

Trong đó: D - đường kính tinh thể (nm); λ - bước sóng (nm), ở đây $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$; B - độ rộng của pic tại nửa chiều cao của pic đặc trưng (rad), B (rad) được tính từ B ($^\circ$) theo công thức sau: $B \text{ (rad)} = B \text{ (}^\circ\text{)} \times \pi/180$; θ - góc nhiễu xạ ($^\circ$).

Xác định pH_{pzc} của bột n-HAp/ChS

Giá trị pH tại đó bề mặt n-HAp/ChS trung hòa điện tích (pH_{pzc}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này, 0,25 g n-HAp/ChS được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu (pH_0) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ trong 30 phút ở tốc độ 800 vòng/phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_s) của nước lọc. Từ số liệu thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_s$ theo pH_0 .

Hấp phụ Zn^{2+} bằng n-HAp/ChS

Thêm 0,05 g n-HAp/ChS vào bình chứa 50 ml dung dịch Zn^{2+} và thay đổi một trong các yếu tố ảnh hưởng như: thời gian hấp phụ (5 ÷ 50 phút), pH của dung dịch (3,6 ÷ 6,7), khối lượng n-HAp/ChS (0,4 ÷ 6 g/L), nồng độ ion Zn^{2+} ban đầu (10 ÷ 60 mg/L) và khuấy dung dịch với tốc độ 800 vòng/phút. Sau đó, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Zn^{2+} còn lại bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2.3) và (2.4) [14].

$$Q = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (2.3)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100/C_0 \quad (2.4)$$

Trong đó:

+ Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.

+ C₀ (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Zn²⁺ ban đầu và còn lại sau hấp phụ.

+ V là thể tích dung dịch hấp phụ (L)

+ m là khối lượng n-HAp/ChS (g).

Khả năng hấp phụ Zn²⁺ của n-HAp/ChS được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [14].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (2.5)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.6)$$

với C_e (mg/L) là nồng độ ion Zn²⁺ ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số Langmuir, K_F và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (2.7) và mô hình giả bậc 2 (2.8) [14].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2.7)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (2.8)$$

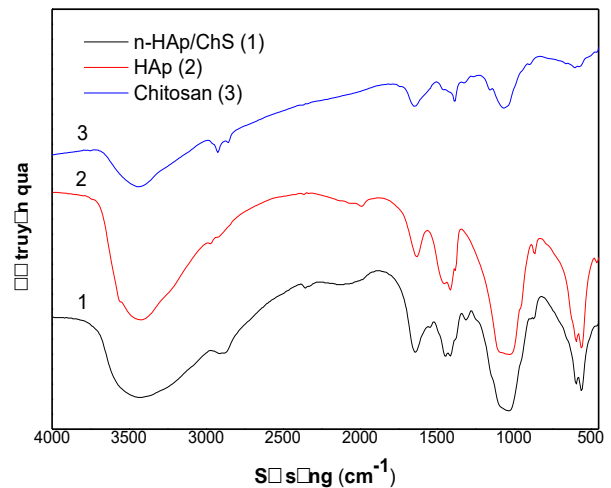
Trong đó Q_e là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k₁ và k₂ lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (min⁻¹) và bậc 2 (g/mg/min).

Kết quả và thảo luận

Phổ hồng ngoại

Hình 1 giới thiệu phổ IR của mẫu chitosan, HAp và n-HAp/ChS. Các pic đặc trưng của HAp trong n-HAp/ChS bao gồm: các dải hấp thụ ở vùng 1096; 1045; 600; 568 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm PO₄³⁻. Trong đó, dao động kéo dài bất đối xứng của liên kết P-O đặc trưng bởi 2 vùng 1096 cm⁻¹ và 1045 cm⁻¹. Dao động uốn không đối xứng của O-P-O ở 600 cm⁻¹ và 568 cm⁻¹ [15]. Có một hấp thụ yếu ở vùng 873 cm⁻¹ là của nhóm HPO₄²⁻. Dải hấp thụ nằm ở vùng 3460 cm⁻¹ là dao động kéo dài của nhóm O-H hoặc nước hấp thụ; ở vùng 1649 cm⁻¹ là dao động uốn của nhóm O-H [16,

17]. Các pic đặc trưng của chitosan trong n-HAp/ChS bao gồm: các dải ở vùng 2921, 2856, 1459, 1385 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C-H; dải ở vùng 1649 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O và N-H (trùng với nhóm O-H uốn của HAp), dao động của nhóm N-H còn được đặc trưng ở vùng 3460 cm⁻¹ (trùng với O-H kéo dài của HAp và chitosan) [18]. Dải ở vùng 3460 cm⁻¹ có cường độ khá lớn chứng tỏ trong sản phẩm có chứa nhiều nước tự do, nước hấp thụ chưa bay hơi hoàn toàn. Các dải ở vùng 1096-1045 đặc trưng cho liên kết C-O (trùng với PO₄³⁻ của HAp) [18]. Ngoài ra trên phổ còn có dải hấp thụ yếu, đặc trưng cho nhóm CO₃²⁻ ở vùng 1418 cm⁻¹ và có thể ở vùng 1459 (trùng với nhóm C-H). Điều này chứng tỏ sự có mặt của ion CO₃²⁻ trong các mẫu tạo thành không đáng kể. Như vậy, sự tương tác của chitosan với HAp để tạo composit n-HAp/ChS làm dịch chuyển nhẹ vị trí các nhóm chức đặc trưng của HAp và chitosan.

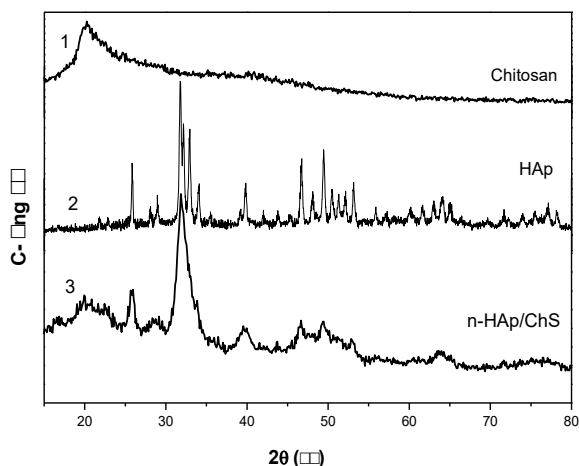


Hình 1: Phổ IR của chitosan, HAp và n-HAp/ChS

Nhiều xạ tia X

Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của chitosan, HAp và n-HAp/ChS. Trên giản đồ chỉ thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho pha của HAp mà không thấy sự có mặt của các pha khác và không xuất hiện pha của chitosan do chitosan tồn tại ở dạng vô định hình. Vạch nhiễu xạ đặc trưng với cường độ lớn nhất ở vị trí góc nhiễu xạ 2θ = 32,03°. Một pic nhiễu xạ khác có cường độ lớn thứ hai ở vị trí 2θ = 25,98°. Đây là hai vạch nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của HAp. Ngoài ra, còn tồn tại một số vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn.

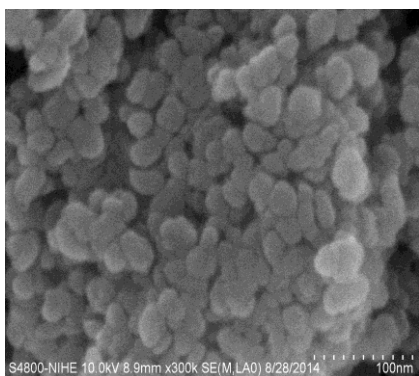
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của n-HAp/ChS, có thể xác định được đường kính tinh thể HAp theo công thức Scherrer (2.2). Đường kính tinh thể tính ở 2θ = 25,98° là 17 nm.



Hình 2: Giải đồ X-Ray của chitosan, HAp và n-HAp/ChS

Hình thái học của bột n-HAp/ChS

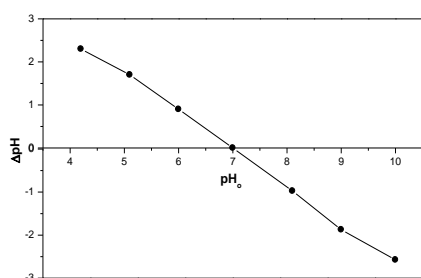
Hình 3 giới thiệu hình ảnh SEM của bột n-HAp/ChS. Các hạt n-HAp/ChS có dạng hình trụ nhỏ, khá đồng đều về kích thước và có bề mặt tương đối xốp, do vậy vật liệu này có khả năng hấp phụ với dung lượng cao. Từ hình ảnh SEM có thể tính kích thước hạt trung bình khoảng 17x30 nm.



Hình 3: Hình ảnh SEM của mẫu n-HAp/ChS.

Xác định pH_{pzc} của n-HAp/ChS

Sự biến đổi của ΔpH theo pH₀ được giới thiệu trên hình 4.



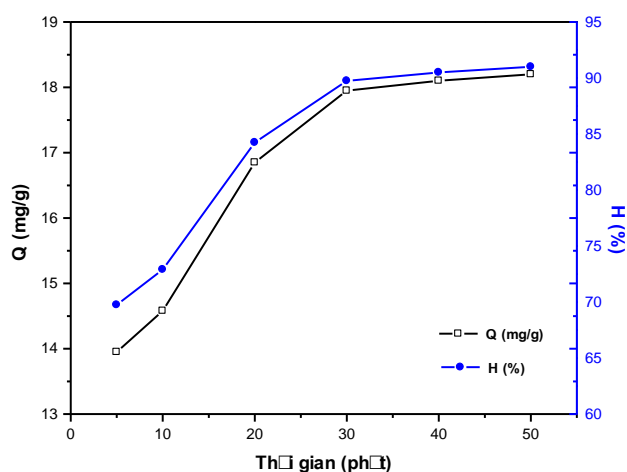
Hình 4. Sự biến đổi ΔpH theo pH₀

Từ đồ thị, xác định được ΔpH = 0 tại giá trị pH₀ bằng 7. Điều này có nghĩa là pH_{pzc} của n-HAp/ChS bằng 7.

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Zn²⁺ bằng vật liệu n- HAp/ChS

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của n-HAp/ChS theo thời gian được giới thiệu trên hình 5. Trong khoảng thời gian khảo sát, dung lượng cũng như hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu (13,95 mg/g lên 17,95 mg/g và 69,75 % lên 89,75 %), từ 30 phút trở đi dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng chậm và ổn định do sự hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao thì thời gian hấp phụ tiến hành trong 30 phút và được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.



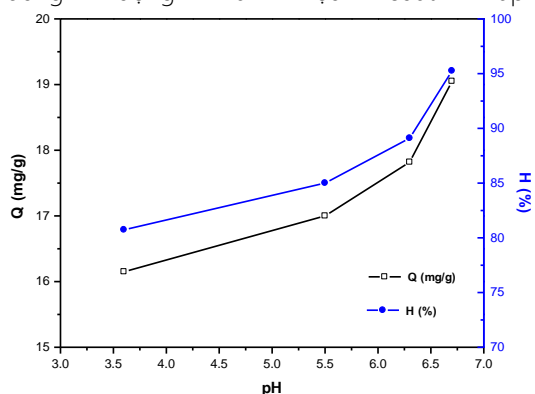
Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

$m_{n-HAp/ChS} = 1 \text{ g/L}$; $C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $pH_0 = 6,3$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Ảnh hưởng của pH dung dịch

Việc loại bỏ ion Zn²⁺ phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị pH_{pzc} = 7, tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 7, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa Zn(OH)₂, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện pH ≤ 6,7. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của n-HAp/ChS được giới thiệu trên hình 6. Từ đây nhận thấy, trong việc loại bỏ ion Zn²⁺ phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ.

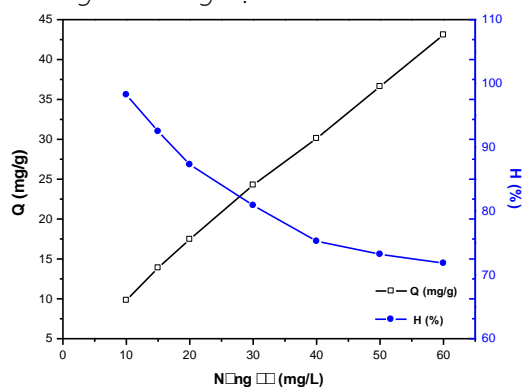
Việc loại bỏ ion Zn^{2+} phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị $pH_{pzc} = 7$, tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 7, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa $Zn(OH)_2$, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện $pH \leq 6,7$. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của n-HAp/ChS được giới thiệu trên hình 6. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, n-HAp/ChS bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Zn^{2+} do đó làm giảm khả năng hấp phụ của n-HAp/ChS. Mặt khác ở vùng pH thấp, một phần n-HAp/ChS bị tan nên ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ.



Hình 6: Biểu đồ hiệu suất và dung lượng hấp phụ Zn^{2+} biến đổi theo pH

$m_{n-HAp/ChS} = 1 \text{ g/L}$; $C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $t = 30 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
 Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng $pH = 5,5 \div 6,7$. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý nhất là xử lý với lượng lớn, pH tự nhiên (6,3), được chọn đối với hấp phụ Zn^{2+} cho những nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ban đầu



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ
 $m_{n-HAp/ChS} = 1 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6,3$; $t = 30 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Zn^{2+} tăng từ $10 \div 60 \text{ mg/L}$, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (Hình 7). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Zn^{2+} có thể sử dụng trong khoảng $20 \div 30 \text{ mg/L}$.

Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu n-HAp/ChS đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Zn^{2+} (Bảng 1): Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,4 đến 2 g/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 12,18 lên 18,85 mg/g và từ 60,90 đến 94,25 %. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm dần và đạt tới 97,80 % và 19,56 mg/g Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 3 đến 5 g/L, do quá trình hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao nhưng không sử dụng lượng vật liệu lớn, khối lượng 3 g/L n-HAp/ChS được chọn để nghiên cứu xử lý Zn^{2+} .

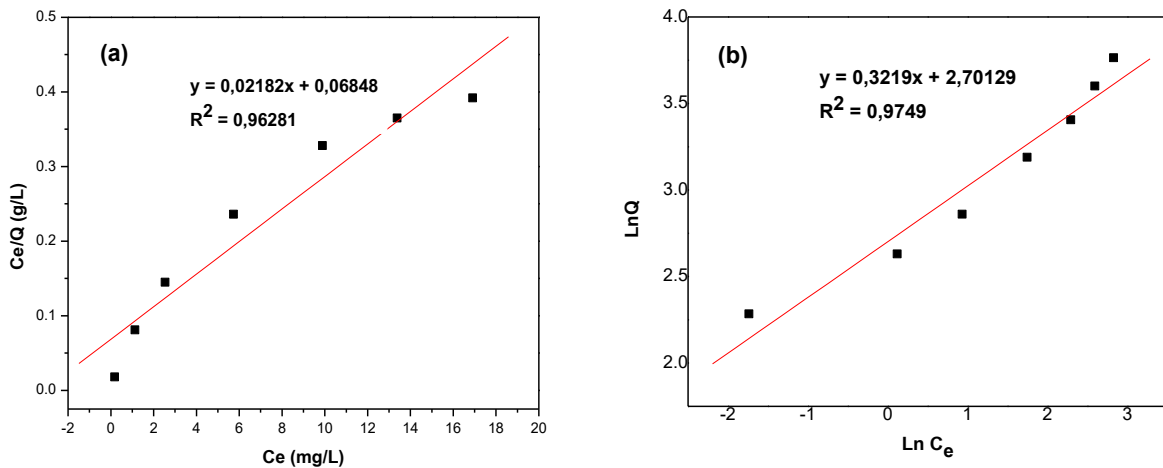
Bảng 1: Ảnh hưởng của khối lượng n-HAp/ChS đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Zn^{2+}

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $pH_0 = 6,3$; $t = 30 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Khối lượng n-HAp/ChS (g/L)	Q (mg/g)	H (%)
0,4	12,18	60,90
0,6	12,32	61,60
1,0	17,30	86,50
1,4	18,31	91,55
2,0	18,85	94,25
3,0	19,26	96,30
4,0	19,38	96,90
5,0	19,56	97,80

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Zn^{2+}

Tiến hành hấp phụ Zn^{2+} ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 3 g/L n-HAp/ChS với thời gian hấp phụ 30 phút ở pH tự nhiên (6,3), nhiệt độ phòng ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) và nồng độ Zn^{2+} ban đầu thay đổi. Sau đó, xác định nồng độ Zn^{2+} còn lại ở trạng thái cân bằng (C_e), từ đó có thể tính được các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$, tỉ số C_e/Q và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Hình 8a) và Freundlich (Hình 8b).



Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Zn²⁺ tại 30 °C, theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Trên cơ sở các đường đẳng nhiệt hấp phụ này có thể tính được các hằng số thực nghiệm Langmuir và Freundlich tương ứng. Kết quả tính toán được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2. Các hằng số thực nghiệm Q_m, K_L, K_F, n trong phương trình Langmuir và Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q _m	K _L	R ²	n	K _F	R ²
45,83	0,32	0,9628	3,11	14,9	0,9749

Từ kết quả thu được cho thấy, cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ sử dụng đều có thể mô tả được số liệu thực nghiệm hấp phụ Zn²⁺ bằng n-HAp/ChS trong điều kiện nghiên cứu. Giá trị Q_m bằng 45,83 mg/g cho thấy vật liệu n-HAp/ChS có khả năng hấp phụ khá tốt ion Zn²⁺ trong nước.

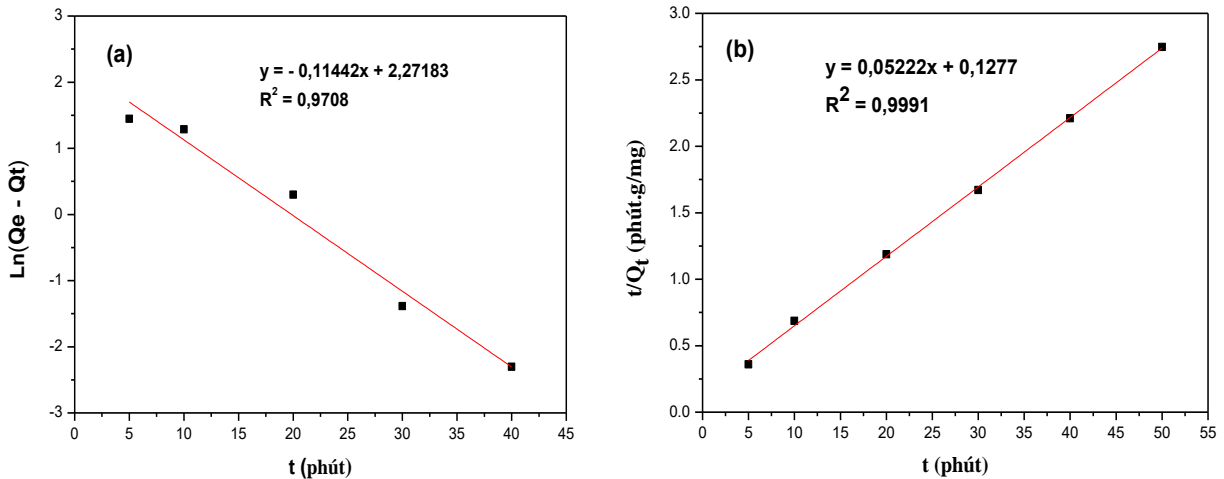
Động học của quá trình hấp phụ Zn²⁺

Nghiên cứu sự hấp phụ Zn²⁺ trong điều kiện: 50 mL dung dịch Zn²⁺ 20 mg/L, khối lượng n-HAp/ChS 1 g/L,

pH₀ = 6,3 biến đổi theo thời gian ở 30 °C. Từ đây đã xây dựng được đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 (Hình 9a) và giả bậc 2 (Hình 9b).

Từ các đồ thị trên hình 9, có thể tính được các hằng số tốc độ hấp phụ (k) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (Q_e). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 3.

Từ bảng 3 cho thấy, giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (9,70 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (18,20 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy R² = 0,9708, khác 1. Trong khi đó Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (19,15 mg/g) không khác nhiều so với Q_e từ thực nghiệm (18,20 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy R² = 0,9991 trong trường hợp này rất gần 1. Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu, quá trình hấp phụ Zn²⁺ bằng n-HAp/ChS không tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 mà tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được bằng 0,02135 g/mg/phút.



Hình 9: Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 3: Các giá trị k và Q_e tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc 1			Phương trình động học giả bậc 2			Q _e thực nghiệm (mg/g)
Q _e (mg/g)	k ₁ (phút ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg/phút)	R ²	
9,70	0,11442	0,9708	19,15	0,02135	0,9991	18,2

Kết luận

Bột n-HAp/ChS tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học với kích thước (17x30) nm đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ Zn²⁺ trong nước. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ Zn²⁺ ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Từ đó lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý Zn²⁺: thời gian 30 phút; pH 6,3; khối lượng bột n-HAp/ChS 3 g/L; nồng độ Zn²⁺ ban đầu 20 mg/L tại nhiệt độ phòng (30 °C). Hiệu suất loại bỏ Zn²⁺ của n-HAp/ChS đạt 96,3 % và dung lượng hấp phụ đạt 19,26 mg/g ở điều kiện thích hợp. Quá trình hấp phụ tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 45,83 mg/g. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng bột n-HAp/ChS loại bỏ ion Zn²⁺ trong nước ô nhiễm.

Tài liệu tham khảo

1. Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.* 92(3) (2011) 407-418. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
2. Phạm luận, Vai trò của muối khoáng và nguyên tố vi lượng đối với sự sống của con người, trường Đại

- học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. (1998)
3. Ziagova M., Dimitriadis G., Aslanidou D., Papaioannou X., Litopoulou Tzannetaki E., Liakopoulou-Kyriakides M., Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures, *Bioresour. Technol.* 98(15) (2007) 2859-2865. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.043>.
4. Neha G., Atul K., Chattopadhyaya M.C., Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1) (2012) 125-131. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>.
5. G.N. Kousalya, Muniyappan Rajiv Gandhi, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi, Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybridbiocomposites for the removal of Fe(III), *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82(3) (2010) 594-599. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.013>.
6. Fei Chen, Zhou-Cheng Wang, Chang-Jian Lin, Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatiteparticles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials, *Materials Letters*, Vol. 57(4) (2002) 858-861. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00885-6](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00885-6).

7. Huijuan Hou, Ronghui Zhou, Peng Wu, Lan Wu, Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 336-342. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.100>.
8. Muniyappan R.G., Kousalya G.N., Meenakshi S., Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite, *International Journal of Biological Macromolecules* 48 (2011) 119-124. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.10.009>.
9. Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Thu Phương, Cao Thị Hồng, Đinh Thị Mai Thanh, Nghiên cứu khả năng xử lý flo trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 53(số 6A)* (2015) 58-69.
10. Lê Diệu Thư, Tổng hợp và đặc trưng nano hydroxyapatit ứng dụng làm vật liệu y sinh, Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (2007).
11. M. Shanika Fernando, Rohini M. de Silva, K.M. Nalin de Silva, Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb^{2+} from aqueous solutions, *Applied Surface Science* 351 (2015) 95-103. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.092>.
12. Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Phạm Tiến Dũng, Cao Thị Hồng, Nguyễn Thu Phương và Đinh Thị Mai Thanh, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lý của bột nanocomposit hydroxyapatit/chitosan, *Tạp chí khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Tập 61(Số 4)* (2016) 66-72.
13. Lê Thị Duyên, Lê Thị Phương Thảo, Phạm Tiến Dũng, Phạm Thị Năm, Nguyễn Thị Thơm, Cao Thị Hồng, Đinh Thị Mai Thanh, Nghiên cứu khả năng xử lý Cu^{2+} trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan, *Tạp chí Hóa học, T55(3E12)* (2017) 167-171.
14. R.R. Sheha, Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 310(1)* (2007) 18-26. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.047>.
15. A. Antonakos, E. Liarokapis, and T. Leventouri, Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites, *Biomaterials* 28(19) (2007) 3043-3054. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028>.
16. D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 206(11-12) (2012) 2859-2869. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.011>.
17. M. Falk, The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 40(1) (1984) 43-48. [http://doi.org/10.1016/0584-8539\(84\)80027-6](http://doi.org/10.1016/0584-8539(84)80027-6).
18. Fei Chen, Zhou-Cheng Wang, Chang-Jian Lin, Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials, *Materials Letters* 57 (2002) 858-861. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00885-6](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00885-6).
19. Tiêu chuẩn NIST SRM 2910a.