



Nghiên cứu khả năng hấp phụ Zn^{2+} dạng cột bằng hạt hydroxyapatit

Research on column adsorption of Zn^{2+} by hydroxyapatite granules

Lê Thị Duyên^{1,2,3*}, Lê Thị Phương Thảo^{1,2,3}, Công Tiến Dũng^{1,2}, Lê Thị Vinh^{1,2}, Vũ Thị Minh Hồng¹, Phạm Tiến Dũng¹, Đinh Thị Mai Thanh⁴

¹ Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

² Nhóm nghiên cứu BSASD, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

³ Nhóm nghiên cứu mạnh HiTech-CEAE, Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất

⁴ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: lethiduyen@hmg.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 12/01/2023

Accepted: 20/4/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

hydroxyapatite granule, adsorption, removal of Zn^{2+} ions

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) granules were fabricated successfully from HAp powder and polyvinyl alcohol (PVA) additive by sintering method. The characterization of material was analyzed by color, durability in the water, XRD, EDX, SEM and BET. The obtained HAp granules were white, single phase of HAp, with specific surface area of 73 m²/g, size of granule about (2 × 10) mm. HAp granules were used for the removal of Zn^{2+} ions from aqueous solution. The effect of factors on the Zn^{2+} adsorption property was investigated. The adsorption efficiency and capacity obtained 77.15 % and 2.57 mg/g, respectively at suitable batch adsorption condition: HAp granule mass of 0.5 g/ 50mL solution, initial concentration of 20 mg/L Zn^{2+} , contact time 40 minutes and pH₀ 5.7 at 30 °C. The adsorption efficiency reached about 99.55 % at suitable column adsorption condition: contact time of 3,5 min, flow rate of 14 mL/min, adsorption zone height of 4Φ (Φ = 2.5 cm), initial concentration of 20 mg/L Zn^{2+} , HAp granule mass of 11.9 g/ 2L solution, pH₀ 5.7 at 30 °C.

Giới thiệu chung

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường nước gây ra bởi các kim loại nặng, mà chủ yếu là do các chất thải công nghiệp đang là một vấn đề thời sự. 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. Trong những năm gần đây, nhiều vật liệu đã được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng trong nước. 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.

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 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, 3]. 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. Trong số đó, hydroxyapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ viết tắt là HAp) là chất hấp phụ được ứng dụng rộng rãi và là vật liệu đa năng.

HAp tổng hợp có cấu trúc và đặc tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên (là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú) [4]. Vì vậy, HAp tổng hợp dạng màng, composit được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép xương [5-7]. HAp là hợp chất không gây độc, không gây dị ứng cho cơ thể người và có tính sát khuẩn cao [4, 8, 9]. Ngoài ứng dụng trong sinh-y học, dược học, HAp được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường. HAp có thể loại bỏ một số chất và ion gây ô nhiễm trong môi trường nước như các ion kim loại nặng: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ... [3, 10-18] và một số chất độc hại khác: NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , phenol, nitrobenzen, công gô đỏ [19-23] với dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao. R.R. Sheha và CS đã tổng hợp HAp và Ba-HAP bằng phương pháp ướt và ứng dụng chúng để hấp phụ Zn(II) trong dung dịch nước với hiệu suất hấp phụ đạt trên 98% ở pH = 6-8 [3]. Ronghai Zhu và các CS tiến hành tổng hợp HAp bằng phương pháp kết tủa hóa học để xử lý Cd^{2+} trong nước với dung lượng hấp phụ đạt 260,42 mg/g khi pH = 5-8 [11].

Armin Vahdat và CS đã chế tạo HAp và composit HAp/ Fe_3O_4 và ứng dụng trong loại bỏ kim loại nặng với hiệu suất cao (93,75 % và 96,11 %) cũng như dung lượng hấp phụ cao (105,26 mg/g và 109,89 mg/g) [15]. I. Mobasherpour và CS đã nghiên cứu khả năng loại bỏ ion Pb^{2+} thu được dung lượng hấp phụ rất cao 700 mg/g; loại bỏ ion Cd^{2+} đạt tới 142 mg/g và loại bỏ ion Ni^{2+} đạt 36,25 mg/g [18].

Tùy thuộc vào mục đích ứng dụng, HAp được tổng hợp ở các dạng khác nhau: dạng bột, màng, composit và dạng gốm bằng các phương pháp vật lý, hóa học và điện hóa. HAp dạng màng thường được phủ lên trên vật liệu kim loại và hợp kim làm nẹp vít xương, dạng composit và dạng gốm làm vật liệu sửa chữa và thay thế xương, răng ..., dạng bột ngoài ứng dụng làm

thuốc bổ sung canxi còn ứng dụng trong lĩnh vực môi trường.

Polyvinyl ancol (PVA) là một loại polyme có khả năng tan trong nước, là chất kết dính tuyệt vời. Khi kết hợp với bột HAp, PVA có tác dụng kết dính tạo thành vật liệu có độ bền cao, ít tan trong nước sau khi nung và tạo lỗ xốp cho vật liệu. Trên thế giới đã có một số công trình công bố chế tạo gốm xốp HAp từ bột HAp và một số chất tạo lỗ xốp như: muối cacbonat, H_2O_2 , parafin, naphthalen, polyvinyl butyral, PVA ... ứng dụng trong y-sinh [24-27]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào công bố chế tạo hạt HAp với phụ gia PVA và định hướng ứng dụng để xử lý Zn^{2+} trong nước dưới dạng cột hấp phụ.

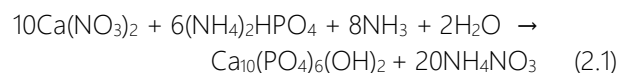
Trong công bố trước, chúng tôi đã công bố phần chế tạo hạt HAp bằng phương pháp thiêu kết [28]. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra một số đặc trưng của hạt HAp và ứng dụng để xử lý Zn^{2+} dạng cột. Ưu điểm của hạt hấp phụ là tiện lợi hơn khi xử lý lượng lớn dưới dạng cột hấp phụ.

Thực nghiệm và phương pháp

Tổng hợp bột HAp

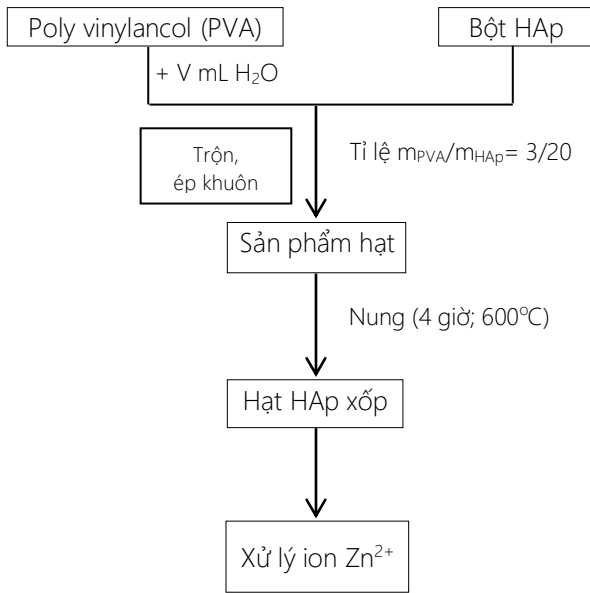
Bột HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học đi từ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ và $(NH_4)_2HPO_4$ trong nước theo phương trình (2.1). Dung dịch $(NH_4)_2HPO_4$ 0,3M được bổ sung vào dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,5M với tốc độ 1 ml/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định ở 10-12 bằng dung dịch NH_3 đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút.

Sau khi thêm hết $(NH_4)_2HPO_4$, tiếp tục khuấy trong 2h, lưu mẫu (già hóa) trong 15h, mẫu được rửa li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút cho đến khi pH trung tính. Sau đó mẫu được sấy ở 80 °C trong 24 h và nghiền trong cối mã não thu được bột HAp màu trắng [29].



Chế tạo hạt HAp

Hạt HAp được chế tạo từ bột HAp tổng hợp với phụ gia PVA bằng phương pháp thiêu kết có kích thước trung bình (2×10) mm (sơ đồ quy trình hình 1). Hạt HAp được nghiên cứu các đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM), xác định diện tích bề mặt riêng theo Brunauer, Emmett và Teller (BET).



Hình 1: Sơ đồ quy trình chế tạo hạt HAp

Xác định pH_{pzc} của hạt HAp

Giá trị pH tại đó bề mặt hạt HAp trung hòa điện tích (pH_{pzc}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,3 g hạt HAp được cho vào 50 ml dung dịch KNO₃ 0,01 M có pH ban đầu (pH₀) khác nhau từ 2,5 – 9,5, được điều chỉnh bằng dung dịch HNO₃ 0,1 M hoặc KOH 0,1 M. Hỗn hợp sau đó được lắc bằng máy lắc tốc độ 100 vòng/phút trong 60 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_s) của nước lọc, từ đó tính ΔpH (phương trình 2.2) và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của ΔpH theo pH₀. Giá trị pH_{pzc} là pH₀ tại đó ΔpH = 0 [21].

$$\Delta pH = pH_0 - pH_s \quad (2.2)$$

Hấp phụ Zn²⁺

Hấp phụ Zn²⁺ dạng mẻ

Để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch Zn²⁺ ban đầu, tiến hành thí nghiệm bằng cách cho một lượng hạt HAp vào bình chứa 50 ml dung dịch Zn²⁺ có nồng độ ban đầu thay đổi từ 5 - 60 mg/L, thời gian hấp phụ biến đổi từ 5 - 60 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,7 - 7,2, khối lượng hạt HAp thay đổi từ 0,1 – 1,5 g. Hỗn hợp sau đó được lắc bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Zn²⁺ còn lại bằng phương pháp quang phổ 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) [3, 10].

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

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

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 hạt HAp (g).

Khả năng hấp phụ Zn²⁺ của hạt HAp được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [10].

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) [10].

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

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

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).

Hấp phụ Zn²⁺ dạng cột

Thí nghiệm hấp phụ dạng cột được tiến hành với vật liệu hạt HAp trong điều kiện dòng chảy liên tục theo sơ đồ thí nghiệm hấp phụ dạng cột được mô tả trong hình 2 ở điều kiện: nhiệt độ phòng (30 °C), pH tự nhiên (5,7), thời gian lưu thay đổi trong khoảng 1,96 - 3,50 phút tương ứng với tốc độ dòng chảy được nghiên cứu ở: 25; 20; 17 và 14 mL/phút, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ trong cột biến đổi từ 3Φ đến 5Φ (với Φ là đường kính cột hấp phụ Φ = 25 mm). Tổng thể tích dung dịch hấp phụ 2 L và nồng độ ion Zn²⁺ là 20 mg/L

đã được khảo sát thông qua hấp phụ mề và cho chảy qua cột liên tục. Mỗi 500 ml dung dịch sau khi chạy qua cột được lấy để xác định nồng độ ion Zn^{2+} còn lại trong dung dịch và được kí hiệu lần lượt: 500 mL lần 1; 500 mL lần 2; 500 mL lần 3 và 500 mL lần 4. Tương ứng với tốc độ dòng chảy thì thời gian hấp phụ là 80; 100; 117,6 và 142,9 phút/2 L dung dịch.

Thời gian lưu dung dịch trên cột được tính theo công thức:

$$\tau_{lưu} = \frac{V}{v} \quad (2.9)$$

Trong đó: $\tau_{lưu}$: Thời gian lưu; V: Thể tích vật liệu hấp phụ trên cột (mL); v: Tốc độ dòng chảy (mL/phút)



Hình 2: Sơ đồ cột hấp phụ

Kết quả và thảo luận

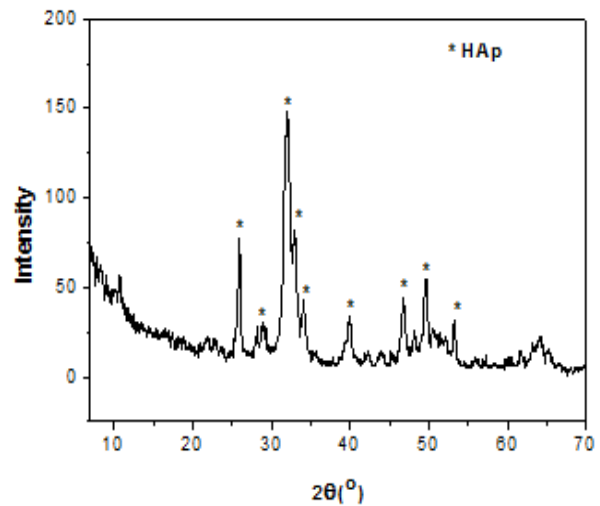
Chế tạo và đặc trưng hóa lý của hạt HAp

Hạt HAp được chế tạo theo quy trình (hình 1) ở điều kiện: tỷ lệ khối lượng PVA/HAp = 3/20, nhiệt độ nung 600°C; thời gian nung 4 giờ và được nghiên cứu các đặc trưng hóa lý như: độ bền trong nước, cấu trúc pha (XRD), thành phần nguyên tố (EDX), hình thái học (SEM), diện tích bề mặt riêng (BET).

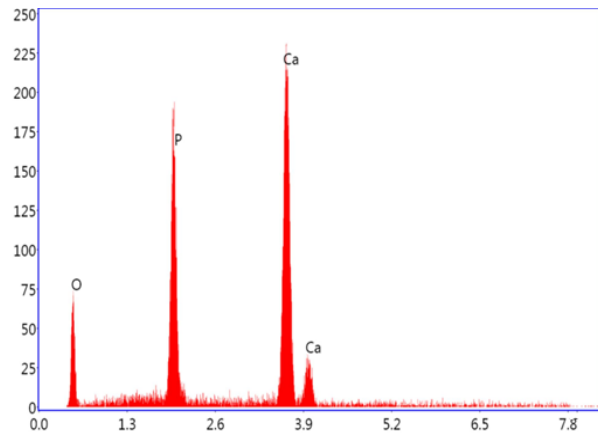
Kết quả khảo sát về màu sắc hạt HAp sau khi nung, độ bền trong nước và diện tích bề mặt riêng của hạt HAp thể hiện trên Bảng 1. Kết quả cho thấy hạt HAp có độ tan rã trong nước nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn 73 m²/g, do đó có khả năng hấp phụ tốt.

Bảng 1: Màu sắc, độ bền trong nước, diện tích bề mặt riêng của hạt HAp

Màu sắc	%m HAp tan rã trong nước (%)		S _r (BET) (m ² /g)
	4 giờ	8 giờ	
Trắng	10	20	73



Hình 3: Giải đồ XRD của mẫu hạt HAp



Hình 4: Phổ EDX của mẫu hạt HAp

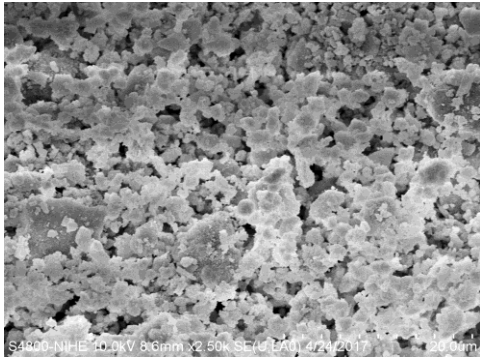
Bảng 2: Thành phần các nguyên tố có mặt trong hạt HAp

Thành phần (%)	Nguyên tố		
	P	Ca	O
% Khối lượng	17,97	39,97	42,06
% Nguyên tố	13,79	23,71	62,50

Kết quả XRD cho thấy, hạt HAp có cấu trúc đơn pha của HAp (hình 3). Thành phần nguyên tố theo EDX

<https://doi.org/10.62239/jca.2023.076>

(Ca/P = 1,719; Ca/P/O = 10/5,817/26,36) (hình 4) khá phù hợp với kết quả tính theo công thức phân tử của HAp (Ca/P = 1,666; Ca/P/O = 10/6/26).

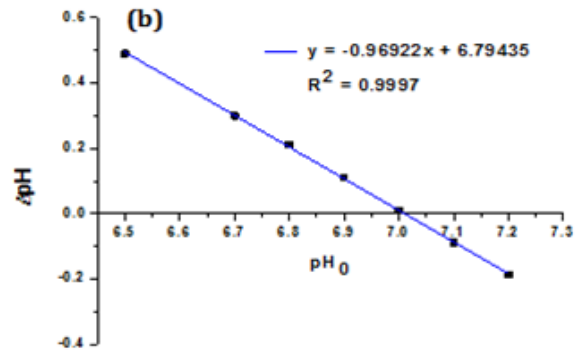
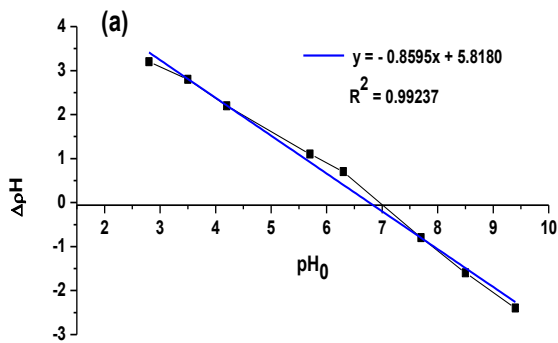


Hình 5: Ảnh SEM mẫu hạt Hap

Bề mặt (theo SEM) khá đồng đều (hình 5). Kết quả đo BET chỉ ra diện tích bề mặt riêng của hạt HAp cao (73 m²/g), có khả năng đáp ứng yêu cầu xử lý kim loại nặng trong môi trường nước nói chung và xử lý kẽm nói riêng.

Xác định pH_{pzc} của hạt HAp

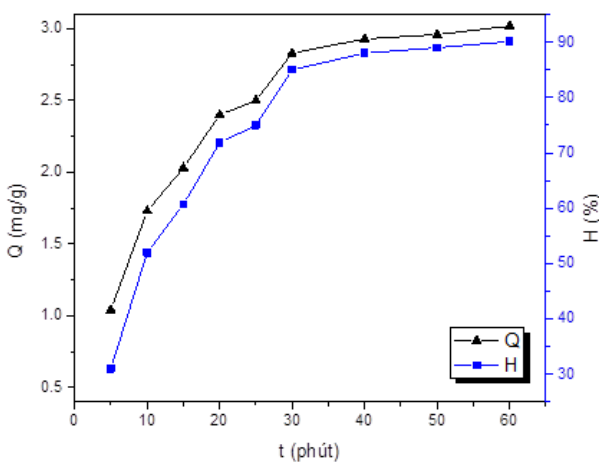
Sự biến đổi của ΔpH theo pH₀ thu được khi đo đối với hạt HAp được giới thiệu trên hình 6a (xác định sơ bộ). Sau khi xác định sơ bộ pH_{pzc} ~7, tiến hành khảo sát nhiều giá trị pH₀ trong khoảng pH 6,5 – 7,5 xung quanh điểm pH_{pzc} sơ bộ. Từ đó xác định chính xác giá trị pH_{pzc} (hình 6b), từ đây nhận thấy ΔpH = 0 tại pH₀ bằng 7,01. Điều này có nghĩa là pH_{pzc} (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của hạt HAp bằng 7,01.



Hình 6: Sự biến đổi ΔpH theo pH₀

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Zn²⁺ dạng mẻ bằng vật liệu hạt HAp

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc



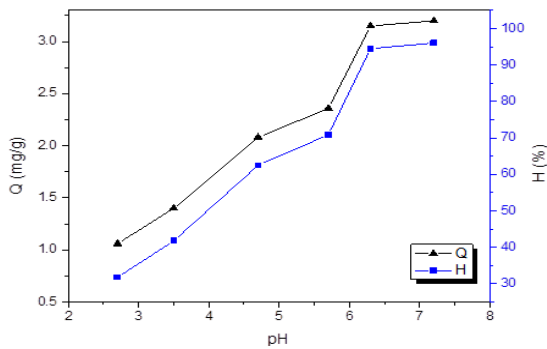
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ
 m_{hạt HAp} = 0,5 g; C₀ = 20 mg/L; pH₀ 5,7; T = 30 °C

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của hạt HAp theo thời gian được giới thiệu trên hình 7. Trong khoảng thời gian khảo sát, dung lượng cũng như hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu, từ 30 phút trở đi dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng chậm và ổn định từ 40 phút trở đi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao thì thời gian hấp phụ tiến hành trong 40 phút và được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

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} = 7,01, tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 7,01, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa Zn(OH)₂ trong môi trường môi trường kiềm (pH > 7,5), ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện pH < 7,5. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của hạt HAp được giới thiệu trên hình 8. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH

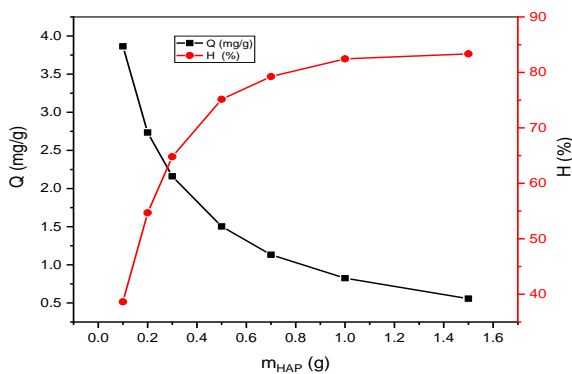
tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, hạt HAP bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Zn^{2+} do đó làm giảm khả năng hấp phụ của hạt. Mặt khác ở vùng pH thấp, một phần hạt HAP bị tan nên ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng $pH = 4,7 \div 7,2$. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý nhất là xử lý với lượng lớn, pH tự nhiên (5,7), được chọn đối với hấp phụ Zn^{2+} cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 8: Biểu đồ hiệu suất và dung lượng hấp phụ Zn^{2+} biến đổi theo pH

$m_{\text{hạt HAP}} = 0,5 \text{ g}$; $C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $t_{\text{lắc}} = 40 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ



Hình 9: Ảnh hưởng của khối lượng hạt HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Zn^{2+}

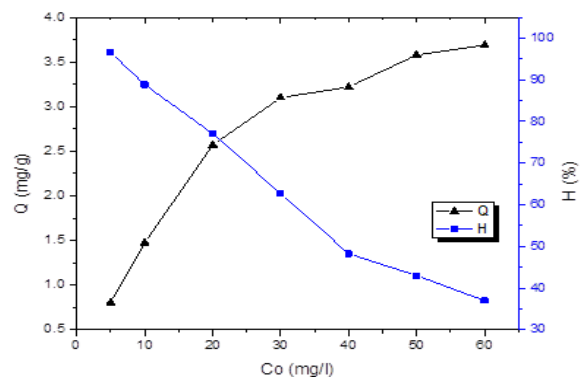
$C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $pH_0 = 5,7$; $t_{\text{lắc}} = 40 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hạt HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Zn^{2+} được trình bày trên hình 9. Khi khối lượng hạt HAP tăng từ 0,1 đến 0,7 g, dung lượng hấp phụ giảm nhanh từ 3,864 xuống 1,132 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 38,64 đến 79,25 %. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 0,7 đến 1,0 g, dung lượng hấp phụ giảm dần, hiệu suất hấp phụ tăng chậm dần, sau đó ổn định khi khối lượng tăng từ 1,0 đến 1,5 g do quá trình hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Để đạt được dung

lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, khối lượng 0,5 g hạt HAP được chọn để nghiên cứu xử lý Zn^{2+} .

Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ban đầu

Nồng độ ion Zn^{2+} ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Zn^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (Hình 10). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Zn^{2+} có thể sử dụng trong khoảng $10 \div 30 \text{ mg/L}$. Tại nồng độ 20 mg/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 2,57 mg/g và 77,15 %. So với dạng bột HAP khi hấp phụ $Zn(II)$, dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao (106,17 mg/g; >98 %) [3] thì ở dạng hạt, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đều giảm đi, đặc biệt là dung lượng hấp phụ nhỏ do sử dụng một lượng lớn bột để tạo hạt HAP có kích thước lớn (2×10) mm. So với hạt composite HAP-Bentonit có kích thước (4×4) mm đối với hấp phụ Pb^{2+} (73,70 mg/g và 84,05 %) [30] thì dung lượng và hiệu suất hấp phụ của hạt HAP đều nhỏ hơn.



Hình 10: Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

$m_{\text{hạt HAP}} = 0,5 \text{ g}$; $pH_0 = 5,7$; $t_{\text{lắc}} = 40 \text{ phút}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hấp phụ Zn^{2+} dạng cột bằng vật liệu hạt HAP

Ảnh hưởng của thời gian lưu

Thời gian lưu có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất hấp phụ. Thời gian lưu càng lớn tương ứng với vận tốc dòng chảy nhỏ thì hiệu suất hấp phụ càng tăng do sự tiếp xúc giữa pha động và pha tĩnh càng lâu thì lượng chất bị hấp phụ từ pha lỏng lên pha rắn càng nhiều. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 3.

Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian lưu từ 1,96 lên 3,50 phút tức vận tốc dòng chảy tương ứng giảm từ 25 xuống 14 mL/phút thì hiệu suất hấp phụ tăng dần và tại tốc độ dòng chảy 14 mL/phút cho hiệu suất hấp

phụ cao nhất với sự biến đổi nhẹ trong khoảng từ 99,89 xuống 98,95 %.

Ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ trong cột. Khi tăng chiều cao lớp vật liệu hấp phụ từ 3Φ đến 5Φ tương ứng với khối

lượng chất hấp phụ tăng từ 8,9 g lên 15,2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng dần và đạt tới khoảng 99,5 % (bảng 4) do sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn tăng lên, do đó lượng chất bị hấp phụ từ pha lỏng lên pha rắn tăng. Tuy nhiên, để thu được hiệu suất hấp phụ cao mà không sử dụng nhiều vật liệu hấp phụ, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ thích hợp là 4Φ.

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất hấp phụ

Vận tốc dòng chảy (mL/phút)		25	20	17	14
Thời gian lưu (phút)		1,96	2,45	2,88	3,50
H %	500 mL lần 1	78,35	88,89	93,765	99,89
	500 mL lần 2	67,08	88,07	91,6	99,84
	500 mL lần 3	62,61	84,6	89,85	99,52
	500 mL lần 4	60,09	82,65	85,445	98,95

Bảng 4: Ảnh hưởng chiều cao lớp vật liệu hấp phụ tới hiệu suất hấp phụ

Chiều cao lớp vật liệu hấp phụ		3Φ	4Φ	5Φ
Khối lượng chất hấp phụ (g)		8,9	11,9	15,2
H (%)	500 mL lần 1	90,35	99,89	99,94
	500 mL lần 2	86,08	99,84	99,89
	500 mL lần 3	78,61	99,52	99,57
	500 mL lần 4	64,28	98,95	99,45

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Zn^{2+}

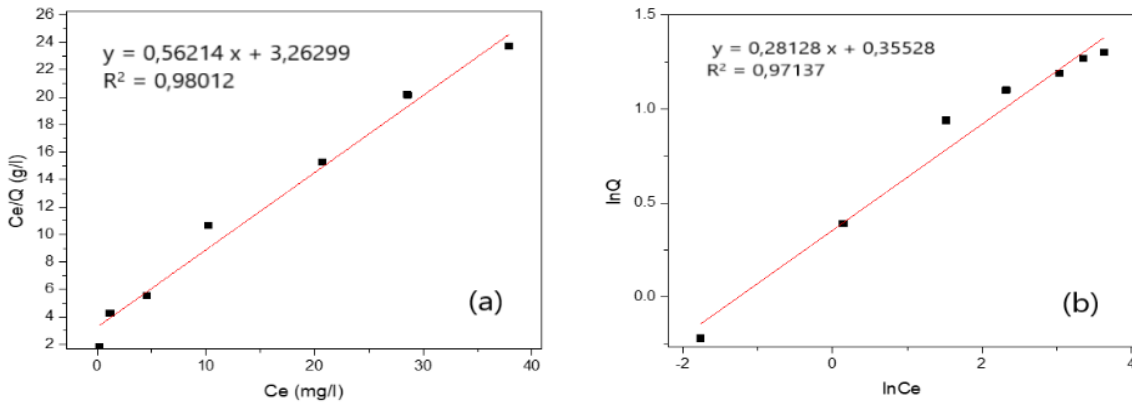
Tiến hành hấp phụ Zn^{2+} dạng mẻ ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 0,5 g hạt HAp với thời gian hấp phụ 40 phút ở pH tự nhiên (5,7), nhiệt độ phòng (30

°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 (Bảng 5) và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Hình 11a) và Freundlich (Hình 11b).

Bảng 5: Các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$, C_e/Q tại các nồng độ Zn^{2+} ban đầu khác nhau

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	Q (mg/g)	$\ln Q$	C_e/Q (g/L)
5	0.17	-1.77	0.805	-0.22	1.83
10	1.15	0.14	1.475	0.39	4.28
20	4.58	1.52	2.57	0.94	5.53
30	10.2	2.32	3.1	1.1	10.67

40	20.7	3.03	3.22	1.19	15.26
50	28.54	3.35	3.58	1.27	20.17
60	37.86	3.63	3.69	1.3	23.7



Hình 11: 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 6.

Bảng 6: 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
1,78	0,172	0.98012	3,54	1.426	0.97137

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 hạt HAP trong điều kiện nghiên cứu. Tuy nhiên, mô hình Langmuir mô tả tốt hơn (R² = 0,98012) mô hình Freundlich (R² = 0,97137).

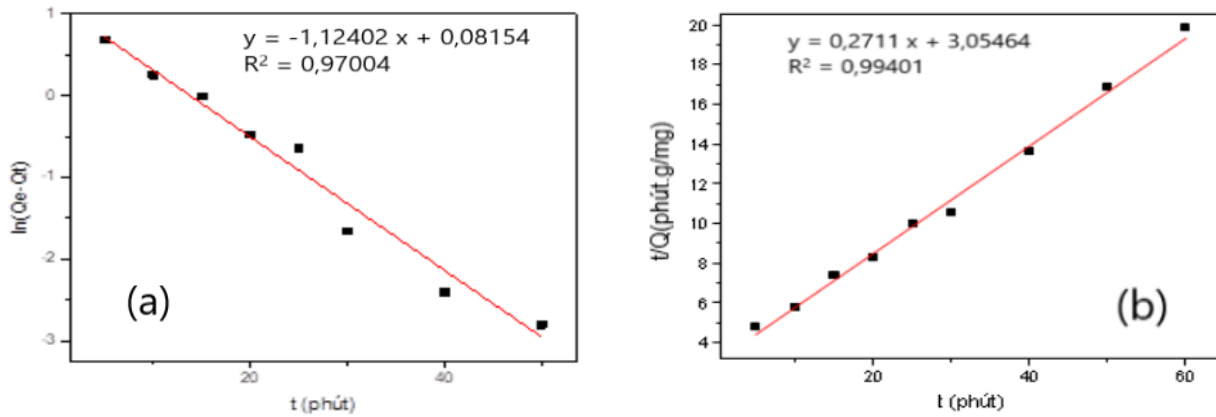
trạng thái cân bằng (Q_e). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 7. Từ bảng 7 cho thấy, giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (1,08 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (3,02 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy R² = 0,97004, khác 1.

Động học của quá trình hấp phụ Zn²⁺

Nghiên cứu sự hấp phụ Zn²⁺ dạng mẻ trong điều kiện: 50 mL dung dịch Zn²⁺ 20 mg/L, khối lượng hạt HAP 0,5 g, pH₀ = 5,7 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 12a) và giả bậc 2 (Hình 12b).

Trong khi đó Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (3,69 mg/g) không khác nhiều so với Q_e từ thực nghiệm (3,02 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy R² = 0,99401 trong trường hợp này rất gần 1. Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu, quá trình hấp phụ Zn²⁺ bằng hạt HAP 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 0,02404 g/mg/phút.

Từ các đồ thị trên hình 12, có thể tính được các hằng số tốc độ hấp phụ (k) và dung lượng hấp phụ ở



Hình 12: Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 7: 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 một			Phương trình động học giả bậc hai			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	
1,08	1,12402	0,97004	3,69	0,02404	0,99401	3,02

Kết luận

Hạt HAP xốp đã được chế tạo thành công từ bột HAP và phụ gia PVA bằng phương pháp thiêu kết với tỉ lệ khối lượng PVA/HAP là 3/20; nhiệt độ nung 600 °C, thời gian nung 4 h. Hạt có kích thước trung bình (2 × 10) nm, diện tích bề mặt riêng 73 m²/g đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Zn²⁺. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 và tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả hấp phụ dạng cột chỉ ra, hiệu suất xử lý Zn²⁺ rất cao (có thể đạt tới >99 %). Kết quả này mở ra hướng ứng dụng sử dụng cột hấp phụ với vật liệu hấp phụ hạt HAP để xử lý nước cấp sinh hoạt ô nhiễm Zn²⁺.

Lời cảm ơn

Cảm ơn Bộ Giáo dục & Đào tạo đã tài trợ cho nghiên cứu này thông qua đề tài mã số B2022-MDA-03.

Tài liệu tham khảo

1. Fu, F. and Wang, Q., 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. Sheha, R.R., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 310(1) (2007) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.047>.
4. Sumathi, S.B.G., Ceramics International 40(10, Part A) (2014) 15655–15662. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.086>.
5. Krylova, E.A., et al., Hydroxyapatite-Alginate Structure as Living Cells Supporting System, Institute of Biochemical Physics RAS, Russia.
6. Kasiotas, A.P.C., et al., Mineralogical Magazine 72(1) (2008) 77–80. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.77>.
7. Tim, V.C., Porous Scaffolds for the Replacement of Large Bone Defects: a Biomechanical Design Study, PhD thesis, KU. Leuven – Belgium, 2005.
8. Flávio, A.C.A., et al., Ceramics International 42 (2016) 2271–2280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.021>.
9. Guangfei, S., et al., Materials Science and Engineering: C 39 (2014) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.023>.

10. Neha, G., et al., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1) (2012) 125-131.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>.
11. Ronghai, Z., et al., *Catalysis Today* 139(1-2) (2008) 94-99.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.011>.
12. Arunima, N. and Brij, B., *Materials today: proceedings* 46, Part 20 (2021) 11029-11034.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.149>.
13. Mousa, S.M., et al., *Journal of Saudi Chemical Society* 20 (2016) 357-365.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.12.006>.
14. Nirav, P.R., et al., *Journal of Environmental Management* 179 (2016) 1-20.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045>.
15. Armin, V., et al., *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 12 (2019) 100233.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100233>.
16. Doaa, A.E., et al., *Arabian Journal of Chemistry* 13(11) (2020) 7695-7706.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.005>.
17. Andrew, N.A., et al., *Journal of Environmental Management* 302, Part A (2022) 113989.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113989>.
18. Mobasherpour, I., et al., *Arabian Journal of Chemistry* 5(4) (2012) 439-446.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>.
19. Wei, W., et al., *Desalination* 263(1-3) (2010) 89-96.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.043>.
20. Deyi, Z., et al., *Journal of Hazardous Materials* 241-242 (2012) 418-426.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.066>.
21. Bahdod, A., et al., *Water research* 43 (2009) 313-318.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.023>.
22. Huijuan, H., et al., *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 336-342.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.100>.
23. Sanna, H., et al., *Chemical Engineering Journal* 252 (2014) 64-74.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.101>.
24. Kai, H.Z., et al., *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 283-287.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.003>.
25. Veljovic´ Dj., et al., *Ceramics International* 36 (2010) 595-603.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.038>.
26. Dean-MO, L., *Ceramics International* 24 (1998) 441-446.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00033-3).
27. Janis, L., et al., *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 3437-3443.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.010>.
28. Duyen, T.L., et al., *Journal of Chemistry* 2019, Article ID 8620181 (2019) 10 pages.
<https://doi.org/10.1155/2019/8620181>.
29. Phương, T.N., et al., *Tạp chí Khoa học & Công nghệ* 50(3E) (2012) 1220-1227.
30. Hieu, M.T.D., et al., *Journal of Environmental Science and Engineering B* 5 (2016) 371-378.
<https://doi.org/10.17265/2162-5263/2016.07.008>.