NGHIÊN CỨU TỔNG HỌP BỘT HYDROXYAPATIT PHA TẠP Ba (Ba-HAp) ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ ION Cd²⁺

Đến tòa soạn 10-03-2021

Nguyễn Thị Thơm, Phạm Thị Năm, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đinh Thị Mai Thanh

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

SUMMARY

RESEARCH ON SYNTHESIS OF HYDROXYAPATIT DOPED BARIUM POWDER (Ba-HAp) AND ITS APPLICATION ON TREATMENT OF Cd²⁺ ION

Hydroxyapatite doped barium powder (Ba-HAp) was synthesized by chemical precipitation method from $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ and H_3PO_4 at pH 10 - 12. Effect of factors such as Ba^{2+} concentration, synthesis temperature on phase structure of Ba-HAp powder was investigated. The results show that low concentrations of Ba^{2+} ($X_{Ba} = 0.05$ to 0.3), Ba-HAp powders have crystalline structure, single phase of HAp. At a ratio $X_{Ba} = 0.3$, Ba-HAp powder has spherical shape with average diameter 65 nm and the barium acts as a doping element in their composition (8.25 wt.%). Factors affect Cd^{2+} treatment efficiency of Ba-HAp powder ($X_{Ba} = 0.3$) which were also studied. At a temperature of 70°C, pH = 2, 0.2 g Ba-HAp powder can treat of 50 ml Cd^{2+} 562 mg/l with high efficiency (95%). **Keywords:** Hydroxyapatit doped barium (Ba-HAp), Cd^{2+} ion, chemical precipitation.

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm kim loại nặng trong nước làm ảnh hưởng lớn đến sức khỏe, tính mạng của con người, làm hủy hoại môi trường sống. Do đó vấn đề xử lý ion kim loại nặng đang nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học. Theo tiêu chuẩn WHO, hàm lượng ion kim loại nặng cho phép có trong nước uống rất thấp, tối đa với Pb: 0,05 mg/l; Hg: 0,5 mg/l; As: 50 mg/l; Cd: 0,003 mg/l; Cr: 0,005 mg/l; Mn: 0,1 mg/l. Néu hàm lượng vượt quá mức cho phép sẽ gây ảnh hưởng đến sức khỏe cũng như tính mang con người. Hiện nay trên thế giới cũng như ở Việt Nam đã và đang áp dụng nhiều phương pháp xử lý ion kim loại nặng bằng các vật liệu hấp phụ khác nhau như: than hoạt tính, zeolit, đất sét, các loai vât liêu polyme và hydroxyapatit (HAp) [2-6]. Trong đó, hydroxyapatit là một trong những vật liệu hấp phụ mới đầy hứa hẹn với đặc tính hóa học đặc biệt và khả năng xử lý nước có chứa flo và kim loại nặng bằng cách hấp phụ, trao đổi ion, kết tủa hoặc tạo phức với hiệu suất cao.

HAp có công thức $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, là thành phần chính trong xương (chiếm 65 – 70 % khối lượng) và răng (chiếm 99 %). HAp không gây độc và có tính sát khuẩn cao. Do đó nó được ứng dụng rộng rãi trong y sinh cũng như trong xử lý các ion có hại trong nước uống và nước sinh hoat.

Một vài nghiên cứu chỉ ra rằng bột HAp pha tạp thêm ion Ba^{2+} , Sr^{2+} đã cải thiện được diện tích bề mặt riêng, tăng khả năng xúc tác, tăng khả năng hấp phụ, đặc biệt khi pha tạp ion Ba^{2+} thì vật liệu này có tính chịu nhiệt cao, có khả năng hấp phụ, trao đổi ion với các kim loại

nặng dễ dàng do Ba có bán kính lớn hơn Ca (0,135 Å và 0,099 Å tương ứng) [7-13].

Bài báo này giới thiệu kết quả tổng hợp bột hydroxyapatit pha tạp Ba bằng phương pháp kết tủa hóa học và nghiên cứu khả năng xử lý Cd²⁺ của bột Ba-HAp tổng hợp được.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯỜNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và vật tư

Các dụng cụ, thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: buret, cối mã não, cân phân tích Precica XR 205SM-DR (Thụy Sỹ), máy khuấy từ gia nhiệt AREX Digital Velp, tủ sấy và máy đo pH cầm tay PH-3110

Các thiết bị sử dụng để phân tích các tính chất đặc trưng của vật liệu bao gồm: thiết bị đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Nicolet 6700); thiết bị đo giản đồ nhiễu xạ tia X (SIEMENS D5000) và phổ tán xạ năng lượng tia X (Jeol 6490 JED 2300); thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM S4800 của hãng Hitachi, Nhật bản.

2.2. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_3 đặc 25-28%, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ và H_3PO_4 , clorofom, HCl 0,2M, NaOH 5% là các hóa chất tinh khiết của hãng Xilong, Trung Quốc. Thuốc thử dithizone PA, Pb(NO_3)_2, Cd(NO_3)_2.4H_2O, Cu(NO_3)_2.3H_2O là hóa chất tinh khiết của Merk.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Tổng hợp bột Ba-HAp

Bột Ba-HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học theo phương trình:

 $(10-x)Ca(OH)_2 + xBa(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10-x}Ba_x(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$ (1)

Nhỏ 19,5 ml dung dịch H₃PO₄ 0,154 M vào 500 ml dung dịch chứa Ca²⁺ và Ba²⁺ tổng nồng độ 0,02 M (tỉ lệ $X_{Ba} = [Ba^{2+}]/[Ba^{2+} + Ca^{2+}]$ thay đổi từ 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7) với tốc độ nhỏ 1 ml/phút (tương ứng với thời gian tổng hợp 20 phút), khuấy từ với tốc độ 800 vòng/phút và thay đổi nhiệt độ tổng hợp 35°C, 50°C, 70°C, 80°C, 90°C. Trong suốt quá trình tổng hợp pH nằm trong khoảng 10-12. Sau khi nhỏ dung dịch H₃PO₄ xong, già hóa 4 giờ 30 phút có khuấy từ tốc độ 800 vòng/phút, lưu mẫu trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 và sấy ở 80°C trong 48 giờ. Cuối cùng mẫu được nghiền trong cối mã não với lượng 2,3 g trong thời gian 60 phút thu được bột Ba-HAp. Các nhóm chức đặc trưng trong phân tử Ba-HAp được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trên thiết bị Nicolet 6700, sử dụng kĩ thuật ép viên KBr trong khoảng số sóng từ 4000 đến 400 cm⁻¹. Cấu trúc pha và thành phần các nguyên tố của bột Ba-HAp được xác định bằng giản đồ nhiễu xa tia X thực hiện trên máy SIEMENS D5000 và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) thực hiện trên máy Jeol 6490 JED 2300. Hình thái học bề mặt của bột Ba-HAp được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét SEM S4800 của hãng Hitachi, Nhât bản.

Hiệu suất tổng hợp bột Ba-HAp (H%) và hiệu suất pha tạp Ba (H_{pt}) được tính theo phương trình (2) và (3).

$$H(\%) = \frac{m_{TN}}{m_{LT}}.100\%$$
 (2)

$$H_{pt} = \frac{m_{Ba-TN}}{m_{Ba-LT}} \times 100\%$$
(2.4) (2.4)

Trong đó: m_{LT} : khối lượng bột Ba-HAp theo lý thuyết tính được theo phương trình (1).

m_{TN}: khối lượng bột Ba-HAp thực nghiệm thu được bằng cách cân mẫu sau tổng hợp trên cân phân tích Precica XR 205SM-DR, Thụy Sỹ.

 m_{Ba-TN} : Khối lượng Ba pha tạp trong thành phần của Ba-HAp xác định từ phổ EDX.

 m_{Ba-LT} : Khối lượng Ba theo lý thuyết trong $Ca_{10-x}Ba_x(PO_4)_6(OH)_2$ được tính theo phương trình (1).

2.3.2. Phương pháp xử lý Cd²⁺

Lấy m (g) (m = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6) bột Ba-HAp phân tán vào 50 ml dung dịch Cd^{2+} 562 mg/l được pha từ muối $Cd(NO_3)_2.4H_2O$. pH dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm V (ml) (với V = 0; 0,1; 0,5; 1; 4) dung dịch HCl 0,1M tương ứng với pH = 6; 5; 4; 3; 2. Các dung dịch được khuấy từ với tốc độ 800 vòng/phút trong thời gian 15 phút. Nhiệt độ dung dịch thay đổi: 35°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C. Thời gian tiếp xúc: 15, 30, 40, 50, 60, 120 phút. Lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ ion Cd^{2+} còn lại sau xử lí.

2.3.3. Phương pháp trắc quang xác định hàm lượng Cd²⁺

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc chung là xây dựng đường chuẩn sự phụ thuộc của nồng đô Cd^{2+} theo đô hấp thu quang.

- 2.3.3.1. Xây dựng đường chuẩn
- ➤ Chuẩn bị dung dịch

Dung dịch dithizon: 2,248 (mg) pha trong 500 ml dung dịch clorofom (dung dịch thu được có màu xanh đen và được bảo quản trong ngăn mát tủ lạnh).

Dung dịch gốc Cd^{2+} 2,248 mg/l được chuẩn bị bằng cách hòa tan 6,1696 mg $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ trong l lít nước cất. Từ dung dịch gốc, pha một dãy 12 dung dịch chuẩn có nồng độ C_{Cd} (mg/l) khác nhau: 0,337; 0,450; 0,562; 0,674; 0,787; 0,899; 1,012; 1,124; 1,349; 1,574; 2,023 và 2,248.

Xây dựng đường chuẩn sự phụ thuộc mật độ quang theo nồng độ Cd²⁺

Hút 25 ml các dung dịch trong dãy chuẩn trên cho vào phễu chiết, thêm 40 ml dung dịch HCl 0,2 M. Sau đó thêm dung dịch chứa: 25 ml dung dịch dithizon/cloroform và 10 ml dung dịch NaOH 5%, lắc mạnh trong vòng 3 phút, dung dịch chuyển sang màu hồng cánh sen do sự tạo thành phức cadimi dithizonat (Cd(C₁₃H₁₂N₄S)₂), để yên 3 phút sau đó chiết phức, đo mật độ quang ở dải bước sóng 200 nm đến 650 nm thực hiện trên máy DR/2010 spectrophotometer (HACK). Từ các giá trị mật độ quang thu được xây dựng được phương trình đường chuẩn sự phụ thuộc tuyến tính của mật độ quang vào nồng độ Cd²⁺.

Phổ UV-VIS biểu diễn sự biến đổi mật độ quang theo bước sóng ở những nồng độ Cd^{2+} khác nhau trong khoảng bước sóng từ 200-650 nm (hình 1). Kết quả cho thấy tại bước sóng λ = 490 nm mật độ quang có giá trị cực đại và tăng dần khi hàm lượng Cd^{2+} tăng. Nồng độ Cd^{2+} thay đổi từ 0,337 đến 2,248 mg/l, độ hấp thụ quang tăng tuyến tính trong khoảng từ 0,075 đến 1,330, theo phương trình y = 0,657x - 0,154 với hệ số tuyến tính R² = 0,999 (hình 2). Trong đó: x là nồng độ Cd²⁺ và y là mật độ quang. Dựa vào phương trình đường chuẩn có thể ngoại suy được nồng độ ion Cd²⁺ còn lại sau xử lí.



Hình 1. Phổ UV – VIS biểu diễn sự biến đổi mật độ quang theo bước sóng ở những nồng độ Cd²⁺ thay đổi



 Hình 2. Đồ thị đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang theo nồng độ Cd²⁺
2.3.3.2. Xác định nồng đô Cd²⁺

Dung dịch Cd^{2+} sau xử lí được tạo phức với dithizon (phức cadimi dithizonat) và xác định mật độ quang được thực hiện tương tự như trong mục 2.3.1. Nồng độ Cd^{2+} trong dung dịch

sau xử lí được ngoại suy từ phương trình đường chuẩn.

Hiệu suất hấp phụ H (%) và dung lượng hấp phụ Q (mg/g) được tính theo các công thức (4) và (5) [14].

$$H = \frac{\left(C_o - C_i\right) \times 100}{C_o} \quad (\%) \quad (4)$$
$$Q = \frac{\left(C_o - C_i\right) \times V}{m} \quad (mg / g) \quad (5)$$

Trong đó: C_0 : Nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu (mg/l).

C_i: Nồng độ ion Cd²⁺ tại thời điểm hấp phụ đạt cân bằng (mg/l).

V: Thể tích dung dịch ion kim loại (l).

m: Khối lượng bột Ba-HAp (g).

Sự hấp phụ Cd^{2+} lên bề mặt Ba-HAp được xác định theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich tương ứng với các phương trình tuyến tính (6) và (7) [14].

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L}$$
(6)
$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$
(7)

Trong đó, C_e là nồng độ Cd²⁺ ở trạng thái cân bằng; Q là dung lượng hấp phụ; Q_m là dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir Q_e = $f(C_e)$; K_L là hằng số cân bằng hấp phụ. K_F và n là các hằng số thực nghiệm Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ Cd^{2+} được xác định theo phương trình động học giả bậc 2 [15]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \cdot t + \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2}$$
(8)

Trong đó: Q_e và Q là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở thời điểm t (mg/g), K_2 là hàng số tốc độ của phản ứng (g/mg.phút).

2.4. Xác định nồng độ Ca²⁺

Nồng độ Ca²⁺ trong dung dịch sau xử lí được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng EDTA 0,02 N. Lấy V = 50 ml dung dịch sau xử lí vào bình nón dung tích 250 ml. Thêm vào bình nón 4 ml dung dịch đệm amoni clorua (pH = 10), chỉ thị ETOO (khoảng 1/2 hạt gạo), 5 giọt dung dịch Na₂S 10%. Dung dịch có màu tím hoa cà (pH = $10\pm 0,1$). Chuẩn độ ngay bằng dung dịch EDTA. Điểm kết thúc chuẩn độ màu của dung dịch chuyển từ màu tím hoa cà sang màu xanh. Nồng độ Ca²⁺ trong mẫu được tính theo công thức sau:

$$C_{Ca^{2*}} = \frac{V_2 \cdot N}{2V}$$
(2.6) (9)

Ở đây N= 0,02 N, là nồng độ đương lượng của EDTA, V_2 (ml) là thể tích dung dịch EDTA.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Tổng hợp Ba-HAp

3.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần

Hình 3 biểu diễn phổ FT-IR của bột Ba-HAp với tỉ lệ X_{Ba} thay đổi: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 và 0,7 tổng hợp ở 70°C. Các phổ đều xuất hiện các pic đặc trưng cho các dao động của nhóm -OH và PO₄³⁻ trong phân tử HAp. Pic hấp thụ với cường độ mạnh, vân phổ rộng, tù tại số sóng khoảng 3450 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm -OH. Ngoài ra dao động của nhóm này còn đặc trưng bởi một số vân phổ ở vị trí số sóng khoảng 1630 cm⁻¹, tương ứng cho dao đông hóa tri và dao đông biến dang của nhóm -OH, vùng hấp thu tai 1430 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonat CO32-. Các đỉnh hấp thu tai khoảng bước sóng 1040 cm⁻¹; 560 cm⁻¹ ứng dao động biến dang của nhóm photphat PO₄³⁻.



Hình 3. Phổ FT-IR của bột Ba-HAp tổng hợp ở các tỉ lệ X_{Ba} khác nhau

Cấu trúc pha của bột Ba-HAp tổng hợp ở các tỉ lệ X_{Ba} khác nhau được thể hiện trên hình 4. Với $X_{Ba} = 0,05$; 0,1; 0,2 và 0,3 giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ thấy xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể HAp. Hai pic nhiễu xạ đặc trưng nhất với cường độ lớn ở góc nhiễu xạ đặc trưng nhất với cường độ lớn ở góc nhiễu xạ 20 = 31,9° và 25,86° tương ứng với mặt phẳng tinh thể có chỉ số Miller (211) và (002). Tuy nhiên, khi hàm lượng Ba²⁺ lớn hơn (X_{Ba} = 0,4 và 0,7), giản đồ nhiễu xạ tia X ngoài các pic đặc trưng cho tinh thể HAp còn xuất hiện các pic đặc trưng là các muối khác của Ba như Ba₃(PO₄)₂ và BaCO₃. Sự có mặt của hai muối cacbonat và photphat của bari có thể được giải thích như sau: bán kính ion của Ba^{2+} lớn hơn nhiều so với bán kính của Ca^{2+} (0,135 Ấ và 0,099 Ấ), do đó Ba thay thế Ca trong phân tử HAp khó khăn hơn; khi X_{Ba} tăng, ion Ba^{2+} trong dụng dịch nhiều, dễ dàng kết hợp với PO_4^{3-} và CO_3^{2-} để tạo thành $Ba_3(PO_4)_2$ và $BaCO_3$. Sự có mặt của CO_3^{2-} được giải thích do sự hòa tan của CO_2 trong nước.

Thành phần của bột Ba-HAp với tỉ lệ $X_{Ba} = 0,05$ và 0,3 được đánh giá bởi phương pháp tán xạ năng lượng tia X (hình 5). Trên cả hai phổ EDX đều quan sát thấy những pic đặc trưng cho các nguyên tố trong thành phần của Ba-HAp là Ca, P, O, Ba. Hiệu suất tổng hợp và hiệu suất pha tạp Ba được tính toán theo công thức (2) và (3). Hiệu suất tổng hợp bột Ba-HAp trên 72%. Hiệu suất pha tạp tăng khi tăng tỉ lệ X_{Ba} từ 0,05 đến 0,3. Khi tỉ lệ X_{Ba} từ 65 đến 73% (bảng 2).



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Ba-HAp tổng hợp ở các tỉ lệ X_{Ba} khác nhau (a: HAp; b: Ba₃(PO₄)₂; c: BaCO₃)



Hình 5. Phổ tán xạ năng lượng tia X của Ba-HAp với tỉ lệ $X_{Ba} = 0,05$ và 0,3Bảng 2. % khối lượng (% m), % nguyên tử (% a) và hiệu suất pha tạp (H_{pt}) của bột Ba-HAp với $X_{Ba} = 0,05$ và 0,3.

Mẫu	%	0	Р	Ca	Ba	H _{pt} (%)
Ba-HAp	% m	48,76	14,14	32,68	4,42	65
$(X_{Ba} =$	% a	70,03	10,89	17,43	0,74	
0,05)						
Ba-HAp	% m	19,07	22,20	50,48	8,25	73
$(X_{Ba} =$	% a	32,76	27,82	46,58	1,87	
0,3)						

Hình thái học của bột Ba-HAp đã được khảo sát bằng phương pháp SEM của bột Ba-HAp với tỉ lệ $X_{Ba} = 0,3$ ở các độ phóng đại khác nhau (hình 6). Các tinh thể HAp pha tạp Ba có dạng hình cầu, khá đồng đều về kích thước, với đường kính hạt trung bình khoảng 65 nm.



Hình 6. Ảnh SEM của Ba-HAp ($X_{Ba} = 0,3$) ở các độ phóng đại khác nhau

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ånh hưởng của nhiệt độ tới bột Ba-HAp đã được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Ba-HAp tỉ lệ $X_{Ba} = 0.3$ tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau 35; 50; 70; 80 và 90°C được thể hiện trên hình 5. Kết quả cho thấy ở nhiệt đô tổng hợp thấp 35°C và 50°C quan sát thấy các pic đặc trưng cho Ba₃(PO₄)₂. Khi nhiệt độ tổng hợp cao: 70; 80 và 90°C, giản đổ nhiều xạ tia X thu được là đơn pha của HAp, được đặc trưng bởi các pic ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 31,9^{\circ}$ và $25,86^{\circ}$ tương ứng với mặt phẳng tinh thể có chỉ số Miller (211), (002). Kết quả này có thể được giải thích khi tăng nhiệt độ phản ứng làm tăng khả năng hòa tan của Ca(OH)₂ và Ba(OH)₂.8H₂O, lượng ion OH⁻ sinh ra nhiều, thuận lợi cho quá trình hình thành HAp. Bảng 3 cho thẩy khi nhiệt độ tổng hợp tăng từ 70°C đến 90°C, hiệu suất tổng hợp gần như không thay đổi (H = 91-92%). Do đó để tiết kiệm năng lượng chúng tôi lựa chọn tổng hợp bột HAp pha tạp Ba tỉ lệ X_{Ba} = 0,3 ở nhiệt độ 70°C. Bột Ba-HAp được tổng hợp với $X_{Ba} = 0.3$ ở nhiệt độ 70°C được sử dụng để xử lí ion Cd^{2+} trong nước.



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Ba-HAp tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau (a: HAp; b: Ba₃(PO₄)₂)

3.2. Xử lý Cd²⁺

3.2.1. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Bảng 5 đưa ra các thông số ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ Cd^{2+} bằng Ba-HAp ở pH = 3, nhiệt độ 30°C. Trên cơ sở đó xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ cho Cd^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich (hình 8 và hình 9).

$m_{\mathrm{Ba-HAp}}(g)$	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	Log C _e	Q (mg/g)	Log Q	C _e /Q
0,1	56,19	6,71	0,827	24,741	1,393	0,271
	112,38	17,23	1,236	47,576	1,677	0,362
	224,76	61,75	1,791	81,507	1,911	0,758
	280,95	78,07	1,892	101,445	2,006	0,770
	336,49	132,04	2,121	102,225	2,010	1,292
	449,53	216,05	2,335	116,739	2,067	1,851
	561,91	324,99	2,512	118,46	2,074	2,743

Bảng 5. Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ vào nồng độ ion Cd^{2+}



Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir



Hình 9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Từ hệ số tương quan của hai phương trình hình 8 và 9 cho thấy phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,988$) mô tả tốt hơn phương trình đẳng nhiệt Freundlich ($R^2 = 0,923$) đối với quá trình hấp phụ Cd²⁺ bằng bột Ba-HAp.

Bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng EDTA và phương pháp đo quang dung dịch sau xử lý cho giá trị nồng độ ion Ca^{2+} và Cd^{2+} lần lượt là 6,1 mmol/l và 4,64 mmol/l. Kết quả này khẳng định quá trình loại bỏ ion Cd^{2+} trong nước sử dụng bột Ba-HAp xảy ra theo hai cơ chế: cơ chế đầu tiên là sự hấp phụ của các ion Cd^{2+} trên bề mặt Ba-HAp và cơ chế thứ hai là sự hòa tan của Ba-HAp và sự trao đổi ion giữa Cd^{2+} hấp phụ trên bề mặt và các ion Ca^{2+} , Ba²⁺ trong Ba-HAp. Hai cơ chế này cũng đã được báo cáo trong các tài liệu trước đó [14-17]. Phương trình hóa học của hai cơ chế này như sau:

+ Cơ chế 1: Quá trình hấp phụ ion Cd²⁺ trên bề mặt Ba-HAp: $HA-(OH)_2 + Cd^{2+} = HA-O_2-Cd^{2+} + H^+(10)$

+ Cơ chế 2: Sự hòa tan của Ba-HAp và sự trao đổi ion giữa Cd^{2+} hấp phụ trên bề mặt và các ion Ca^{2+} , Ba^{2+} trong Ba-HAp theo phương trình:

 $\begin{array}{l} Ca_{10-x}Ba_{x}(PO_{4})_{6}(OH)_{2}+14H^{+} \rightarrow (10\text{-}x) \ Ca^{2+}+\\ xBa^{2+}+6H_{2}PO_{4}^{-}+2H_{2}O \quad (11)\\ 10Cd^{2+}+6H_{2}PO_{4}^{-}+2H_{2}O \rightarrow \\ Cd_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2}+14H^{+} \quad (12) \end{array}$

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng Ba-HAp

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng Ba-HAp thay đổi từ 0,1 đến 0,6 g ở pH = 3 đến hiệu suất xử lý Cd^{2+} 562 mg/l cho thấy khối lượng Ba-HAp tăng, dung lượng hấp phụ giảm và hiệu suất xử lý tăng (hình 10). Hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 40% đến 71% khi khối lượng Ba-HAp tăng từ 0,1 đến 0,2 g. Sau đó hiệu suất tăng chậm lại (từ 71% đến 90%) khi khối lượng Ba-HAp tăng từ 0,2 - 0,6 g. Do đó khối lượng 0,2 g Ba-HAp được lựa chọn để xử lý Cd^{2+} .

3.2.4. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Hình 11 biểu diễn sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH. Kết quả cho thấy tại pH = 2, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất tương ứng 11 mg/g và 79%. Khi tăng giá trị pH từ 3 đến 5 dung lượng hấp phụ giảm xuống còn 7,2 mg/g ứng với hiệu suất 65%. Hiệu suất chỉ còn 36% khi pH = 6. Kết quả này có thể được giải thích như sau: trong môi trường axit, Ba-HAp tan tốt hơn dẫn đến tăng khả năng trao đổi ion Cd²⁺ với ion Ca²⁺ và Ba²⁺ trong HAp; trong môi trường trung tính, hiệu xuất xử lí ion Cd²⁺ giảm do tạo thành Cd(OH)⁺. Do đó pH = 2 được lựa chọn để xử lí ion Cd²⁺ trong nước.



Hình 10. Sự biến đổi của dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd²⁺ theo khối lượng Ba-Hap



Hình 11. Sự biến đổi của dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd²⁺ theo pH

3.2.5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cd²⁺ của 0,2 g bột Ba-HAp trong dung dịch có nồng độ Cd^{2+} 562 mg/l tại pH = 2 theo thời gian được thể hiện trên hình 12. Thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 15 phút đến 120 phút, dung lương hấp phu tăng dần ở 30 phút đầu, sau đó tăng chậm và gần như ổn định trong khoảng từ 40 phút đến 120 phút. Hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian, tuy nhiên ở những thời gian ≥ 30 phút hiệu suất tăng không nhiều, hiệu suất tăng từ 79% lên đến 82% khi thời gian tiếp xúc tăng từ 30 phút đến 120 phút. Do đó thời gian tiếp xúc 30 phút được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

Nghiên cứu động học phản ứng của quá trình hấp phụ Cd²⁺

Sử dụng phương trình động học phản ứng giả bậc 2 áp dụng số liệu thực nghiệm của sự biến đổi dung lượng hấp phụ Cd^{2+} theo thời gian (t/q) của quá trình hấp phụ Cd^{2+} . Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của t/q theo thời gian t được thể hiện trên hình 13. Từ hình 13 cho thấy hệ số tương quan $R^2 = 0,999$ chứng tỏ quá trình hấp phụ Cd^{2+} tuân theo mô hình động học phản ứng bậc 2 với hằng số cân bằng K = 328,1 (g/mg.phút).



Hình 12. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd²⁺ theo thời gian



Hình 13. Sự thay đổi giá trị t/q theo thời gian **3.2.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ**

Hình 14 cho thấy nhiệt độ tăng, hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cd^{2+} tăng. Nhiệt độ tăng từ 35 đến 70°C, hiệu suất hấp phụ tăng mạnh từ 79 đến 95%. Đồng thời dung lượng hấp phụ tăng từ 110,3 đến 134 mg/g. Kết quả này được giải thích do nhiệt độ tăng làm tăng khả năng hòa tan Ba-HAp, đồng thời làm tăng vận tốc chuyển động của các ion trong dung dịch dẫn đến khả năng trao đổi ion dễ dàng hơn. Tuy nhiên trong khoảng nhiệt độ 70 đến 90°C hiệu suất gần như không thay đổi, điều này có thể được giải thích do trong khoảng nhiệt độ từ 70 đến 90°C độ tan của Ba-HAp đạt bão hòa. Do vậy, nhiệt độ 70°C được lựa chọn để xử lý ion Cd^{2+} .



Hình 14. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd²⁺ theo nhiệt độ

Từ những kết quả trên cho thấy điều kiện thích hợp để xử lý ion Cd^{2+} trong nước: 0,2 g Ba-HAp; pH = 2; nhiệt độ 70°C, thời gian tiếp xúc 30 phút. Ở điều kiện này nồng độ Cd^{2+} còn lại sau xử lý là 26,638 mg/l tương ứng với hiệu suất xử lý đạt 95%.

Nồng độ của Cd²⁺ còn lại trong dung dịch sau xử lý ở điều kiện này cũng được kiểm tra đối chứng bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả đo AAS cho thấy nồng độ ion Cd²⁺ còn lại sau xử lý là 28,15 mg/l, tương ứng với hiệu suất xử lý xấp xỉ 95%. Kết quả chỉ ra rằng không có sự khác biệt đáng kể của nồng độ Cd²⁺ khi sử dụng cả 2 phép đo: phép đo trắc quang và phép đo AAS.

4. KÉT LUÂN

Bột Ba-HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học với hàm lượng Ba pha tạp lớn nhất đạt 8,25% về khối lượng tương ứng với tỉ lệ $X_{Ba} = 0.3$ tại nhiệt độ tổng hợp 70°C. Các kết quả phân tích chỉ ra bột Ba-HAp có cấu trúc tinh thể, đơn pha của HAp, dạng hình cầu với đường kính trung bình 65 nm. 0,2g bột Ba-HAp có khả năng xử lý 50 ml dung dịch Cd²⁺ nồng độ 562 mg/l với hiệu suất cao (95%). Quá trình loại bỏ Cd²⁺ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và có sự trao đổi ion giữa Cd²⁺ hấp phụ trên bề mặt với các ion Ca²⁺, Ba²⁺ trong Ba-HAp. Động học quá trình loại bỏ Cd²⁺ tuân theo mô hình động học phản ứng giả bậc 2 với hằng số cân bằng K = 328,1(g/mg.phút).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zbigniew Hubicki and Dorota Kołodyńska-Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, book edited by Ayben Kilislioglu, ISBN 978-953-51-0836-8, Published: November **7**, under CC BY 3.0 liccence, (2012).

2. Yu-Yang Long, Yi-Jian Feng, Si-Shi Cai, Li-Fang Hu, Dong-Sheng Shen-Reduction of heavy metals in residues from the dismantling of waste electrical and electronic equipment before incineration, Journal of Hazardous Materials, **272**, 59-65, (2014).

3. Masahiro Oguchi, Hirofumi Sakanakura, Atsushi Terazono, Hidetaka Takigami-Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process, Waste Management, **32**, 96-103, (2012).

4. Swagat S. Rath, Pradeep Nayak, P.S. Mukherjee, G. Roy Chaudhury, B.K. Mishra-Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid

leaching. A response surface modeling approach, Waste Management, **32**, 575–583, (2012).

5. Sadia Ilyas, Jae-chun Lee, Byung-su Kim -Bioremoval of heavy metals from recycling industry electronic waste by a consortium of moderate thermophiles: process development and optimization, Journal of Cleaner Production, **70**, 194-202, (2014)

6. Mona Karnib, Ahmad Kabbani, Hanafy Holail, Zakia Olama-Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, ScienceDirect, Energy Procedia **50**, 113 – 120, (2014).

7. Akemi Yasukawa,1 Manami Nakajima, Kazuhiko Kandori, and Tatsuo Ishikawa, Preparation and Characterization of Carbonated Barium Hydroxyapatites, Journal of Colloid and Interface Science, **212**, 220– 227, (1999).

8. Akemi Yasukawa, Miki Kidokoro, Kazuhiko Kandori, and Tatsuo Ishikawa, Preparation and Characterization of Barium– Strontium Hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science* **191**, 407-415, (1997).

9. I.D. Smic'iklas, S.K. Milonjic', P. Pfendt, S. Raic'evic', The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite, *Separation and Purification Technology* **18**, 185–194, (2009).

10. Pierre Layrolle, Atsuo Ito, Tetsuya Tateishi, Sol-gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramic, Journal of the American Ceramic Society-Layrolle, **81(6)**, 1421-1428, (1998). 11. Sánchez-Pastenesa E., Reyes-Gasgab, J., Determanation of the Point and Space Groups Hydroxyapatite by Computer Simulation of CBED Electron Diffraction Patterns, Revista Mesicana de Física, **51**(5), 525-529, (2005).

12. Shigeru Sugiyama, Hironori Matsumoto, Hiromu Hayashi, John B Moffat, Sorption and ion-exchange properties of barium hydroxyapatite with divalent cation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **169**(1-3), 17-26, (2000).

13. Zhiliang Xiu, Mengkai Lu, Suwen Liu, Guangjun Zhou, Benyu Su, Haiping Zhang, Barium hydroxyapatite nanoparticles synthesized by citric acid sol–gel combustion method, Materials Research Bulletin, **40**, 1617-1622, (2005).

14. S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, S. Boudboub, S. Zaidi-Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. Journal of Hazardous Materials, **186**, 1007–1017, (2011).

15. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., **34**, 451–465, (1999).

16. S. Sugiyama, H. Matsumoto, T. Ichii, H. Hayashi, Y. Hiraga, and N. Shigemoto, Enhancement of Lead–Barium Exchangeability of Barium Hydroxyapatite, Journal of Colloid and Interface Science, **238**, 183–187, (2001).

17. Alessia Corami, Francesco D'Acapito, Silvano Mignardi, Vincenzo Ferrini, Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation, Materials Science and Engineering B, **149**, 209–213, (2008).