

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động học hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Phương Thảo^{1*}, Công Tiến Dũng², Trần Thị Kim Phượng¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, Việt Nam

²Khoa khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ địa chất Hà Nội, Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-8-2018; Chấp nhận đăng 30-10-2018

Abstract

In this paper, a new material hydroxyapatite compound was synthesized on Tra Bac activated carbon with 30 % w/w. SEM images, XRD pattern and FTIR diagram of the material were analyzed. Equilibrium adsorption isotherms and kinetic models of fluoride adsorption process on the activated carbon impregnated hydroxyapatite were investigated. The experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich models of adsorption. The fluoride adsorption on the material was well fitted to both Langmuir and Freundlich isotherms and the maximum adsorption capacity was found to be 1.342 mg/g at 30 °C. The kinetic data obtained at different concentrations have been analyzed using a pseudo-first-order and a pseudo-second-order equation. The experimental data fitted very well the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords. Fluoride, hydroxyapatite, activated carbon, adsorption isotherm, adsorption kinetic.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Theo tổ chức Y tế Thế giới (WHO), nồng độ tối đa cho phép của florua trong nước ăn uống là 1,5 mg/L. Florua mang điện tích âm sẽ tương tác với canxi mang điện tích dương trong xương và răng dẫn đến các bệnh nhiễm độc florua với các biểu hiện cứng khớp, giảm cân, giòn xương, mất men răng, thiếu máu và suy nhược.^[1] Để xử lý florua, các phương pháp thường được sử dụng là keo tụ, kết tủa, trao đổi ion, thẩm thấu ngược, điện thẩm tách và hấp phụ. Trong đó, hấp phụ được cho là phương pháp hiệu quả nhất về chi phí, thiết kế và vận hành.^[2]

Hydroxyapatit (HAp) là một dạng khoáng chất có trong tự nhiên của canxi apatit với công thức $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. HAp có cấu trúc mạch thẳng, các liên kết Ca-O là liên kết cộng hóa trị, hai nhóm OH⁻ được gắn với hai nguyên tử P ở hai đầu mạch. Ion OH⁻ có thể bị thay thế bởi ion florua, clorua hoặc ion cacbonat.^[3] Hydroxyapatit được ứng dụng với nhiều mục đích khác nhau. Do có hoạt tính sinh học, có khả năng tương thích với các cấu trúc xương và có tính dẫn xương tốt nên HAp được ứng dụng đặc biệt rộng rãi trong y sinh học như chế tạo răng giả, sửa chữa những khuyết tật của răng, chế tạo mắt giả, chế tạo những chi tiết để ghép xương và sửa chữa những khuyết tật của xương.^[4] Nhờ nhóm P-OH trên bề mặt HAp hoạt động như các tâm hấp phụ, HAp cũng được biết đến như một vật liệu hấp phụ lý tưởng có

độ bền cao trong cả môi trường oxi hóa và khử, độ tan trong nước thấp, tổng hợp dễ dàng với chi phí thấp.^[5]

Các ứng dụng HAp làm vật liệu hấp phụ đã được công bố tập trung vào xử lý hợp chất hữu cơ như metylen blue, phenol, fulvic axit, các loại phẩm nhuộm,^[5] các kim loại nặng Zn, Cd, Cu, Pb, As, Cr,...^[6] Cơ chế hấp phụ được cho là nhờ các phản ứng trao đổi ion, phản ứng tạo phức bề mặt với photphat, canxi, nhóm OH hoặc phản ứng đồng kết tủa.

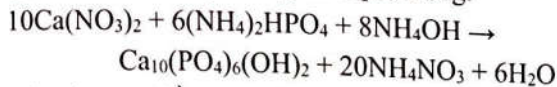
Xuất phát từ thực tế trong tự nhiên nhóm OH⁻ có thể bị thay thế bởi florua tạo thành khoáng floapatit, trong nghiên cứu này hydroxyapatit được tổng hợp mang lên than hoạt tính nhằm tăng khả năng phân tán và thử nghiệm xử lý loại bỏ florua trong môi trường nước. Mô hình đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit được tập trung nghiên cứu trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Quy trình tổng hợp hydroxyapatit trên than hoạt tính

Hydroxyapatite được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa sử dụng $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.^[5]

Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nồng độ 0,24 M được nhỏ từ từ vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,29 M, khuấy mạnh trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng 30 °C, già hóa trong 24 giờ. Tỷ lệ Ca/P là 1,67. Trong suốt thí nghiệm, dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ được giữ ở pH = 11 bởi dung dịch NH_3 25 % để tránh kết tủa cacbonat. Hydroxyapatit (HAp) tạo thành theo phương trình phản ứng:



Hàm lượng phần trăm HAp mang lên than hoạt tính được tính toán là 30 %. Than hoạt tính Trà Bắc kích thước 0,5-1,5 mm được oxi hóa bề mặt bằng axit HNO_3 trước khi tiến hành tẩm HAp. Vật liệu sau khi tạo thành, sấy khô ở 80 °C được xem xét hình thái bề mặt, đặc trưng cấu trúc và giá trị pH_{pzc} tại điểm đẳng điện.

2.2. Nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Quá trình xây dựng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit được tiến hành với nồng độ dung dịch florua nghiên cứu lần lượt là 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L, tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/1gam tại thời gian cân bằng hấp phụ, ở pH trung tính và điều kiện nhiệt độ phòng 30 °C. Tất cả các quá trình hấp phụ và phân tích florua trong nghiên cứu được thực hiện trong bình nhựa để tránh ăn mòn thủy tinh.

Hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được nghiên cứu gồm Langmuir và Freundlich.

2.3. Nghiên cứu động học quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được xây dựng cho quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit dựa trên phương trình Lagergren.^[7]

Các nghiên cứu động học của sự hấp phụ được tiến hành ở các nồng độ florua khác nhau lần lượt là 5, 10, 20, 40, 60 mg/L tại các thời điểm hấp phụ được khảo sát như một hàm số theo thời gian. Dung lượng hấp phụ ở thời điểm t, q_t (mg/g), được tính bằng công thức:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \text{ (mg/g)}$$

C_0 và C_t (ppm) là nồng độ florua ở thời điểm ban đầu và thời điểm khảo sát, V là thể tích dung dịch (L), và m là khối lượng vật liệu sử dụng (g).

Phương trình tuyến tính mô tả mô hình động học biểu kiến bậc 1 có dạng:

$$\log(q_e - q_t) = (\log q_e - k_1 t)/2,303$$

Xây dựng đồ thị tuyến tính của $\log(q_e - q_t)$ theo thời gian t thu được hằng số tỉ lệ k_1 và q_e từ hệ số

góc và đoạn cắt trục tung của phương trình đường thẳng tuyến tính.

Phương trình tuyến tính mô tả mô hình động học biểu kiến bậc 2 có dạng:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t$$

Ở đây, dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e), hằng số bậc 2 (k_2) được tìm ra bằng thực nghiệm từ độ dốc và đoạn chắn của đồ thị t/q_t theo t.

Bằng việc so sánh hệ số tương quan, nếu đồ thị nào cho thấy sự tuyến tính cùng với hệ số tương quan tốt hơn sẽ chỉ ra rằng công thức của Lagergren theo mô hình đó là thích hợp hơn, đồng nghĩa với quá trình hấp phụ tuân theo mô tả đó.

2.4. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu, nồng độ florua được xác định theo phương pháp 4500 F-D.: SPADNS^[8] theo “Quy chuẩn kiểm định nước và nước thải” của Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Hoa Kỳ APHA. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy kết quả trung bình.

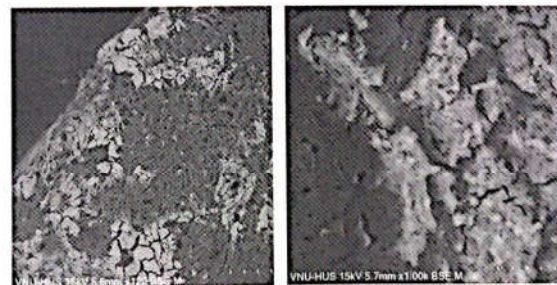
Các phương pháp phân tích hình thái bề mặt vật liệu và đặc trưng cấu trúc được sử dụng gồm kính hiển vi điện tử quét SEM, phổ nhiễu xạ Ronghen XRD và phổ hồng ngoại IR đo trên các thiết bị tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình ảnh bề mặt vật liệu và đặc trưng cấu trúc của vật liệu than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

3.1.1. Hình ảnh vật liệu than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Hình ảnh bề mặt vật liệu than hoạt tính sau khi tẩm với hydroxyapatit được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Hình ảnh bề mặt than hoạt tính sau khi tẩm hydroxyapatit thông qua kính hiển vi điện tử quét

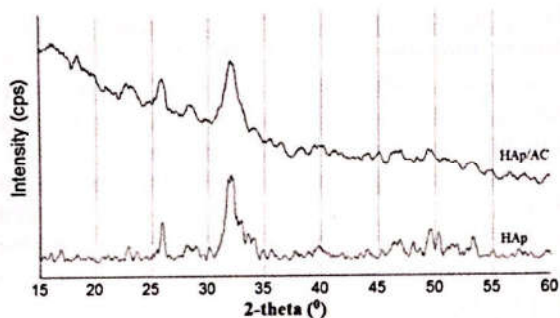
Hình ảnh thu được cho thấy đã hình thành lớp hydroxyapatit trên bề mặt than hoạt tính. Điều này

TCHH, 56(6E1), 2018

làm tăng số lượng tâm hấp phụ có ái lực lớn với florua đồng thời giúp tăng diện tích bề mặt góp phần nâng cao tải trọng hấp phụ.

3.1.2. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen

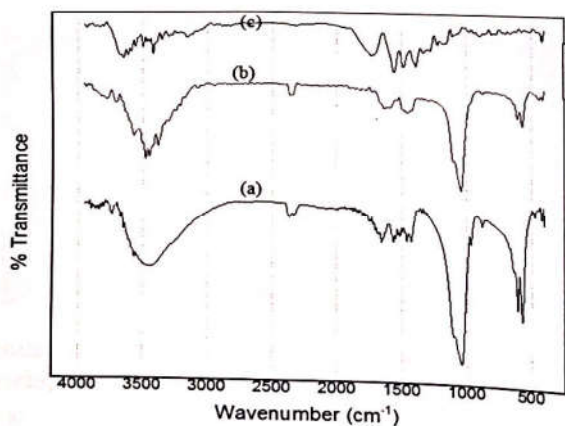
Kết quả XRD cho thấy giản đồ thể hiện rất rõ sự tương đồng của vật liệu hydroxyapatite (HAp) và vật liệu than hoạt tính tâm hydroxyapatite (HAp/AC) với các pic đặc trưng ở vị trí $2\theta = 23^\circ, 26^\circ, 29^\circ, 30^\circ - 35^\circ, 49^\circ$ phù hợp với kết quả đã được nghiên cứu và công bố đối với HAp.^[5] Như vậy, có thể khẳng định hydroxyapatit đã được tổng hợp thành công trên than hoạt tính.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ XRD của hydroxyapatit và than hoạt tính tâm hydroxyapatit

3.1.3. Phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR được chụp cho các mẫu vật liệu hydroxyapatit (HAp), than hoạt tính tâm hydroxyapatit (HAp/AC) và than hoạt tính (AC). Trên phổ của HAp (a) và HAp/AC (b) đều có xuất hiện các dải hấp phụ ở vị trí 632 đến 567 cm^{-1} và 1033 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm PO_4^{3-} . Vùng 3570-3420 cm^{-1} được gán cho nhóm OH⁻ trong



Hình 3: Phổ FTIR của các vật liệu: (a) hydroxyapatit, (b) than hoạt tính tâm hydroxyapatit và (c) than hoạt tính

cấu trúc HAp. Ngoài ra, các phổ với dao động từ 1530 đến 1460 cm^{-1} đặc trưng dao động của nhóm CO_3^{2-} do trong HAp còn lẫn một lượng nhỏ tạp chất CO_3^{2-} trong quá trình điều chế vì hấp thụ khí CO_2 trong không khí. Trên phổ FTIR của than hoạt tính (c) hoàn toàn không xuất hiện các bước sóng đặc trưng của OH⁻ và PO_4^{3-} . Kết quả phổ FTIR một lần nữa khẳng định hydroxyapatit đã được tổng hợp thành công trên than hoạt tính.

3.2. Kết quả nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatite

3.2.1. Kết quả nghiên cứu quá trình đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit được mô tả thông qua hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Các hằng số hấp phụ và hệ số hồi quy mô tả quá trình hấp phụ trên than hoạt tính tâm hydroxyapatite so sánh với quá trình hấp phụ trên than hoạt tính nguyên khai được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: Hằng số hấp phụ và hệ số hồi quy các phương trình tuyến tính Langmuir, Freundlich mô tả quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính và trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

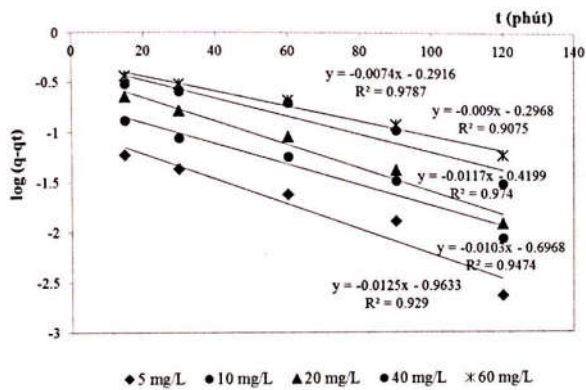
Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	AC	HAp/AC
Langmuir		
q_{max} (mg/g)	0,303	1,342
b (L/mg)	0,071	0,098
R^2	0,9804	0,9897
Freundlich		
K_F	0,034	0,205
n	2,006	2,317
R^2	0,8384	0,9805

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy, quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit phù hợp với mô tả của cả hai mô hình Langmuir ($R^2 = 0,9897$) và Freundlich ($R^2 = 0,9805$), khác hẳn so với quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính chủ yếu tuân theo mô hình Langmuir. Điều này có nghĩa là trên than hoạt tính xảy ra chủ yếu quá trình hấp phụ vật lý, đơn lớp, bề mặt vật liệu hấp phụ đồng nhất, sau khi được tâm hydroxyapatite đã xuất hiện các tâm hấp phụ mới khiến bề mặt không còn đồng nhất và quá trình hấp phụ hóa học xảy ra có tương tác qua lại giữa các phân tử chất bị hấp phụ với nhau và với tâm hấp phụ trên bề mặt.

Dung lượng hấp phụ florua cực đại trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit xác định được từ phương trình Langmuir q_{max} bằng 1,342 mg/g gấp 4,4 lần dung lượng cực đại trên than hoạt tính ban đầu. Hằng số n tính được từ mô hình Freundlich > 1 cũng chứng tỏ quá trình hấp phụ florua trên vật liệu than hoạt tính tâm hydroxyapatit diễn ra thuận lợi.

3.2.2. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ

Động học quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit được xây dựng theo hai mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 như biểu diễn trên hình 4 và 5. Hằng số tốc độ hấp phụ và dung lượng hấp phụ tính từ phương trình tuyến tính động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được tổng hợp trong bảng 2.



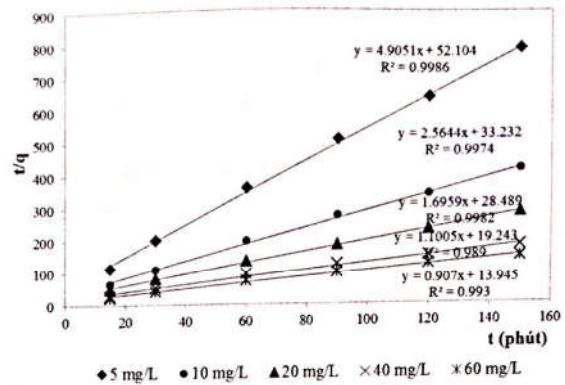
Hình 4: Mô hình động học biểu kiến bậc 1 quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Bảng 2: Hằng số tốc độ hấp phụ, hệ số hồi quy và dung lượng hấp phụ tính theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 so với thực nghiệm

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
		k_1 (L/h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
5	0,192	0,0288	0,109	0,929	0,462	0,204	0,9986
10	0,363	0,0237	0,201	0,9474	0,198	0,390	0,9974
20	0,533	0,0269	0,380	0,974	0,101	0,590	0,9982
40	0,833	0,0207	0,505	0,9075	0,063	0,909	0,9890
60	1,060	0,0170	0,511	0,9787	0,059	1,103	0,9930

4. KẾT LUẬN

Quá trình hấp phụ florua trên vật liệu tổng hợp than hoạt tính tâm hydroxyapatit diễn ra thuận lợi, dung lượng hấp phụ cực đại được tăng cường so với than hoạt tính nguyên khai, giúp mở rộng phạm vi ứng dụng của than hoạt tính. Quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit phù hợp



Hình 5: Mô hình động học biểu kiến bậc 2 quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Tốc độ hấp phụ của mô hình động học giả bậc 2 của vật liệu tính theo công thức: $v = k_2 \cdot q_e^2$ (mg/g.phút) được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Tốc độ hấp phụ của mô hình động học giả bậc 2 của vật liệu than hoạt tính tâm hydroxyapatit

C_0 (mg/L)	k_2 (g/mg.ph)	q (mg/g)	v (mg/g.ph)
5	0,462	0,204	0,0192
10	0,198	0,390	0,0301
20	0,101	0,590	0,0351
40	0,063	0,909	0,0520
60	0,059	1,103	0,0717

Khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ khả năng tiếp xúc giữa chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ tăng dẫn đến tốc độ hấp phụ tăng.

với cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich chứng tỏ diễn ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hóa học, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir đạt 1,342 mg/g. Quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2.

TCHH, 56(6E1), 2018

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Fawell, K. Bailey, E. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara, Fluoride in Drinking Water, World Health Organization, IWA Publishing, UK, 2006.
2. Amit bhatnagar, Eva Kumar, Mika Sillanpaa. Fluoride removal from water by adsorption - A review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, 811-840.
3. I. Mobasherpour, M. Soulati Heshajin, A. Kazemzadeha, M. Zakeri. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430, 330-333.
4. M. Shanika Fernando, Rohini M. de Silva, K.M. Nalin de Silva. Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite, *Applied Surface Science*, 2015.
5. W. Wei, L. Yang, W. H. Zhong, S. Y. Li, J. Cui, Z. G. Wei. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2015, 10(4), 1343-1363.
6. Mahsa Mirhosseini, Esmacel Biazar, Keivan Saeb. Removal of Arsenic from drinking Water by Hydroxyapatite Nanoparticles, *Current World Environment*, 2014, 9(2), 331-338.
7. B.H. Hanmeed, D.K. Mahmoud, A. L. Ahmad. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, *Journal of Hazardous material*, 2008, 158, 65-72.
8. APHA, Method 4500 F⁻ D.: SPADNS Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, 1998.

Liên hệ: Phương Thảo

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội
19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam
E-mail: phuongthao@hus.edu.vn; Điện thoại: +84- 904321981.

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
VIETNAM ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

TẠP CHÍ HÓA HỌC

VIETNAM JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN(Print) 0866-7144
ISSN(Online) 2572-8288

Tập 56, số 6E₁, tháng 12 - 2018

**HỘI NGHỊ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO NGÀNH HÓA HỌC
CHEMCONNECT - 2018**