

Thống kê R trong bài toán kiểm định tham số <i>Phạm Ngọc Anh</i>	1106
The experience of organizing EFL online teaching <i>Nguyen Thi Nguyet Anh</i>	1111
Đặc trưng dao động cưỡng bức của hệ lò xo - khối lượng trong mặt phẳng có tính đến ma sát với hiệu ứng Stribeck <i>Phạm Ngọc Chung, Nguyễn Như Hiếu</i>	1117
Tổng quan về một số phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều <i>Nguyễn Xuân Chung</i>	1123
Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al <i>Công Tiến Dũng, Phương Thảo, Lê Thị Phương Thảo</i>	1128
Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của màng phủ polypyrrole trong môi trường axit sulfuric <i>Phạm Tiến Dũng, Nguyễn Thị Kim Thoa, Hà Mạnh Hùng</i>	1134
Nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni^{2+} bằng hydroxyapatit tổng hợp <i>Lê Thị Duyên, Hoàng Thanh Bình, Trần Thị Thu Hương, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Phương Thảo, Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thu Hiền, Phạm Tiến Dũng, Công Tiến Dũng, Đinh Thị Mai Thanh</i>	1141
Mô hình hóa và thiết lập hệ phương trình chuyển động cho robot song song 3RRR có khâu đàn hồi <i>Đinh Công Đạt</i>	1147
Nghiên cứu quy trình chiết xuất L-tetrahydropalmitine trong cây Bình Vôi chữa bệnh mắt ngủ <i>Nguyễn Thu Hà, Vũ Duy Thịnh</i>	1153
Common errors in using English collocations by students at Hanoi University of Mining and Geology <i>Le Thi Thuy Ha, Dang Thanh Mai</i>	1157
Tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Xuân Chung, Hồ Quỳnh Anh</i>	1161
Nghiên cứu khả năng xử lý ion Ni^{2+} trong nước bằng vật liệu tự nhiên sericit ở mỏ Sơn Bình, Hà Tĩnh <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Nguyễn Mạnh Hà, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Bùi Hoàng Bắc</i>	1167
Ước lượng xác suất đuôi của nghiệm mô hình CIR với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ <i>Nguyễn Thu Hằng</i>	1173
Xây dựng thuật toán tiến cho bài toán quan sát đa mục tiêu MTT sử dụng HMM không thuần nhất <i>Nguyễn Thị Hằng</i>	1178
Ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide <i>Nguyễn Thị Hậu, Đỗ Thị Hồng Hải</i>	1184
Mối quan hệ giữa Glucocorticoid và tế bào tự diệt NK <i>Vũ Thị Minh Hồng, Phạm Tiến Dũng</i>	1190

Thống kê R trong bài toán kiểm định tham số <i>Phạm Ngọc Anh</i>	1106
The experience of organizing EFL online teaching <i>Nguyen Thi Nguyet Anh</i>	1111
Đặc trưng dao động cưỡng bức của hệ lò xo - khối lượng trong mặt phẳng có tính đến ma sát với hiệu ứng Stribeck <i>Phạm Ngọc Chung, Nguyễn Như Hiếu</i>	1117
Tổng quan về một số phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều <i>Nguyễn Xuân Chung</i>	1123
Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al <i>Công Tiến Dũng, Phương Thảo, Lê Thị Phương Thảo</i>	1128
Tổng hợp và nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 của màng phủ polypyrrole trong môi trường axit sulfuric <i>Phạm Tiến Dũng, Nguyễn Thị Kim Thoa, Hà Mạnh Hùng</i>	1134
Nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni^{2+} bằng hydroxyapatit tổng hợp <i>Lê Thị Duyên, Hoàng Thanh Bình, Trần Thị Thu Hương, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Phương Thảo, Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thu Hiền, Phạm Tiến Dũng, Công Tiến Dũng, Đinh Thị Mai Thanh</i>	1141
Mô hình hóa và thiết lập hệ phương trình chuyển động cho robot song song 3RRR có khâu đàn hồi <i>Đinh Công Đạt</i>	1147
Nghiên cứu quy trình chiết xuất L-tetrahydropalmitine trong cây Bình Vôi chữa bệnh mắt ngủ <i>Nguyễn Thu Hà, Vũ Duy Thịnh</i>	1153
Common errors in using English collocations by students at Hanoi University of Mining and Geology <i>Le Thi Thuy Ha, Dang Thanh Mai</i>	1157
Tính chất quang học của hệ exciton trong trạng thái ngưng tụ <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Xuân Chung, Hồ Quỳnh Anh</i>	1161
Nghiên cứu khả năng xử lý ion Ni^{2+} trong nước bằng vật liệu tự nhiên sericit ở mỏ Sơn Bình, Hà Tĩnh <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Nguyễn Mạnh Hà, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Bùi Hoàng Bắc</i>	1167
Ước lượng xác suất đuôi của nghiệm mô hình CIR với nhiễu là chuyển động Brown phân thứ <i>Nguyễn Thu Hằng</i>	1173
Xây dựng thuật toán tiến cho bài toán quan sát đa mục tiêu MTT sử dụng HMM không thuần nhất <i>Nguyễn Thị Hằng</i>	1178
Ảnh hưởng của áp suất ngoài lên sự hình thành trạng thái điện môi exciton trong các hợp chất đất hiếm chalcogenide <i>Nguyễn Thị Hậu, Đỗ Thị Hồng Hải</i>	1184
Mối quan hệ giữa Glucocorticoid và tế bào tự diệt NK <i>Vũ Thị Minh Hồng, Phạm Tiến Dũng</i>	1190

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni^{2+} bằng hydroxyapatit tổng hợp

Lê Thị Duyên^{1,2,*}, Hoàng Thanh Bình³, Trần Thị Thu Hương³, Nguyễn Việt Hùng¹, Lê Thị Phương Thảo¹, Võ Thị Hạnh¹, Đỗ Thị Hải¹, Nguyễn Thị Thu Hiền¹, Phạm Tiến Dũng¹, Công Tiến Dũng¹, Đinh Thị Mai Thanh⁴

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

² Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao - Trường Đại học Mỏ - Địa chất

³ Khoa Môi trường - Trường Đại học Mỏ - Địa chất

⁴ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

TÓM TẮT

Hydroxyapatit tổng hợp có màu trắng, dạng hình trụ, kích thước hạt trung bình 20x40 nm, sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Ni^{2+} . Ảnh hưởng của một số yếu tố đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Ni^{2+} đã được nghiên cứu. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ Ni^{2+} đạt 81,0 % và 12,15 mg/g ở điều kiện thích hợp: khối lượng HAp 0,1 g/50 mL dung dịch, nồng độ ion Ni^{2+} ban đầu 30 mg/L, pH 5,57, thời gian tiếp xúc 60 phút ở nhiệt độ phòng (25 °C). Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ dựa trên hai mô hình Langmuir và Freundlich. Động học hấp phụ được nghiên cứu với hai mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2.

Từ khóa: Hydroxyapatit; Hấp phụ; ion Ni^{2+}

1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm kim loại nặng trong nước đặc biệt là nước thải công nghiệp là vấn đề không chỉ của Việt Nam mà là vấn đề của toàn cầu. Sự gia tăng dân số, sự tăng trưởng mở rộng của các khu đô thị và công nghiệp, cộng thêm sự tăng cường của các hoạt động nông nghiệp là các tác nhân chính làm gia tăng tình trạng ô nhiễm nước, gây ảnh hưởng đến chất lượng nước và sức khỏe con người. 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... Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ hiện nay đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Đặc biệt, trong một số năm gần đây những vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như laterit, bazan, đất bùn đỏ, zeolit, bentonit, kaolin, apatit, halosit ..., các polymer tự nhiên: chitin, chitosan, tinh bột, ... và các vật liệu tái chế từ phụ phẩm nông nghiệp không những được các nhà khoa học Việt Nam mà trên thế giới hết sức quan tâm do có ưu điểm: chi phí thấp, hiệu quả hấp phụ cao, thân thiện với môi trường (Nguyễn Thị Đông và ntk, 2012; Nguyễn Thị Hải và ntk, 2016; Đỗ Trà Hương và ntk, 2016; Ioannis Anastopoulos và ntk, 2018; Nazarii Danyliuk và ntk, 2020; Paulina Maziarz và Jakub Matusik, 2016).

Canxi hydroxyapatit hay hydroxyapatit có công thức $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (viết tắt là HAp), một vật liệu được ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống. HAp tổng hợp có các đặc tính quý giá như: có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao. Chính vì vậy mà HAp được dùng làm vật liệu y-sinh trong phẫu thuật nối, ghép xương, chỉnh hình sửa chữa xương và răng, bột HAp kích thước nano được dùng làm thuốc bổ sung canxi hiệu quả cao. Bên cạnh ứng dụng trong các lĩnh vực y-sinh, dược học, HAp còn được sử dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường với hiệu suất xử lý cao: có thể loại bỏ một số chất và ion gây ô nhiễm trong môi trường nước như Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr(VI) , Se(IV) , As(V) , NO_3^- , F⁻, phenol, nitrobenzene, thuốc đỏ Công gô, Như vậy, HAp là chất hấp phụ thân thiện với môi trường, không gây độc đối với cơ thể người và hấp phụ hiệu quả.

Ở nước ta, đã có một số công trình nghiên cứu về HAp và các hợp chất tổng hợp trên cơ sở HAp như HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme. Các nghiên cứu ứng dụng HAp, HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme trong xử lý môi trường còn ít (Duyen Thi Le và ntk, 2019; Lê Thị Duyên và ntk, 2015; Han Duy Linh và ntk, 2021; Nguyen Hoc Thang và ntk, 2020) và chưa có công trình nào công bố khả năng xử lý Ni^{2+} trong môi trường nước dùng bột HAp tổng hợp.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

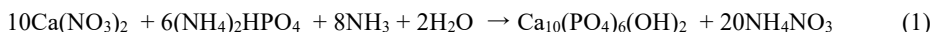
2.1. Tổng hợp bột HAp và nghiên cứu đặc trưng hóa lý của vật liệu

Bột HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học trong môi trường nước với nguyên liệu ban đầu từ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ và NH_3 (phương trình 1). Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,3M được bổ

* Tác giả liên hệ

Email: lethiduyen@humg.edu.vn

sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, tiếp tục khuấy trong 2 giờ, lưu mẫu (già hóa) trong 15 giờ, 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 giờ và nghiền trong cối mã nã thu được bột HAP màu trắng (Thi Thu Trang Phạm và nnk, 2013).



Bột HAP tổng hợp được nghiên cứu các đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp phân tích: quang phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Thermo Nicolet tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới để phân tích các nhóm chức đặc trưng trong phân tử HAP, hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) (Quanta 450 - FEI tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất). Thành phần pha của hydroxyapatit được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tiến hành trên máy D5005 Siemens tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.

2.2. Hấp phụ Ni^{2+} bằng HAP

2.2.1. Xác định pH_{PZC} của HAP

Giá trị pH mà tại đó bề mặt HAP trung hòa điện tích (pH_{PZC}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,05 g nguyên liệu HAP 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 ở tốc độ 400 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_s) của nước lọc, từ đó tính ΔpH và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của ΔpH theo pH_0 . Giá trị pH_{PZC} là pH_0 tại đó $\Delta\text{pH} = 0$.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_s \quad (2)$$

2.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hấp phụ Ni^{2+}

Khả năng hấp phụ Ni^{2+} của bột HAP được nghiên cứu bằng cách cho một lượng vật liệu HAP vào bình chứa 50 ml dung dịch chứa ion Ni^{2+} ở các điều kiện cần nghiên cứu. 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 Ni^{2+} ban đầu đã được khảo sát. Thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 120 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,45 ÷ 6,98, khối lượng bột HAP thay đổi 0,03 ÷ 0,2 g. Nồng độ của dung dịch thay đổi từ 10 ÷ 80 mg/L. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Ni^{2+} còn lại bằng phương pháp khối phổ Plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) (Thermo Scientific (Đức) ICAP Q ICP-MS tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (3) và (4) (R.R. Sheha, 2007).

$$Q = (C_0 - C) \cdot V / m \quad (3)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0 \quad (4)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ; C_0 (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Ni^{2+} ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng halosit (g).

Khả năng hấp phụ Ni^{2+} của halosit được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich (R.R. Sheha, 2007).

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (5)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Với C_e (mg/L) là nồng độ ion Ni^{2+} 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 (phương trình 7) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 8) (R.R. Sheha, 2007).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (8)$$

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), k_1 và k_2 lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (phút^{-1}) và bậc 2 (g/mg/phút).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp bột HAp

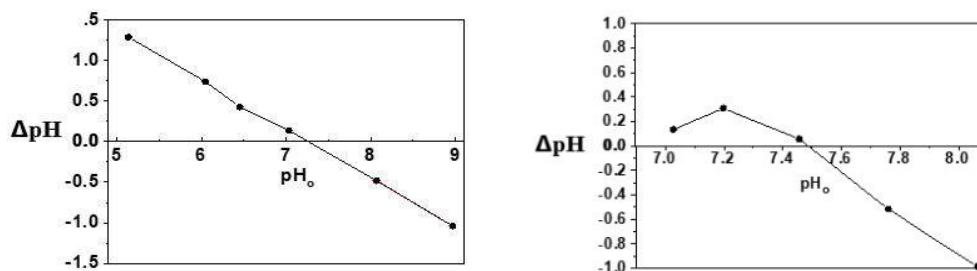
Bột HAp được tổng hợp theo phương trình 1 ở các điều kiện thích hợp đã được nghiên cứu một số đặc trưng hóa lý như: cấu trúc, thành phần, hình thái học. Kết quả cho thấy, bột có màu trắng, đơn pha, dạng hình trụ, kích thước hạt trung bình 20x40 nm.



Hình 1. Bột HAp tổng hợp

3.2. Xác định pH_{PZC} của bột HAp

Sự biến đổi của ΔpH theo pH_0 được giới thiệu trên hình 2. Từ đồ thị nhận thấy $\Delta pH = 0$ tại giá trị pH_0 bằng 5,99. Điều này có nghĩa là pH_{PZC} (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của bột HAp bằng 7,49.



Hình 2. Sự biến đổi ΔpH theo pH_0

3.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} của bột HAp

3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

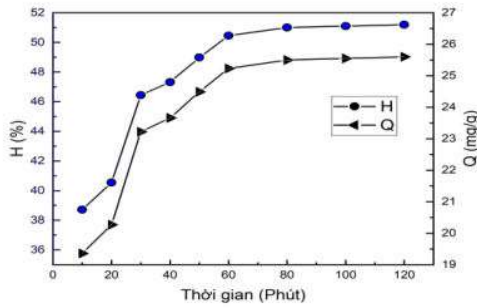
Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ Ni^{2+} của bột HAp theo thời gian hấp phụ được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy, khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 phút đến 120 phút, dung lượng hấp phụ tăng nhanh ở 30 phút đầu, sau đó tăng chậm hơn từ 30 đến 60 phút và sau đó gần như ổn định từ 60 phút trở đi do quá trình hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian 60 phút được lựa chọn để hấp phụ Ni^{2+} .

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

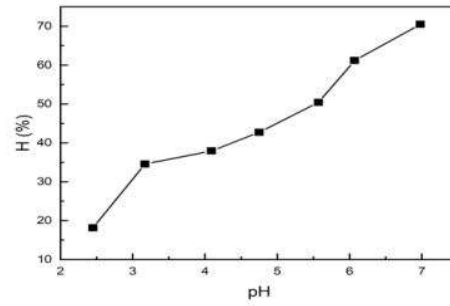
Việc loại bỏ ion Ni^{2+} phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Để tránh hiện tượng tạo kết tủa $Ni(OH)_2$ trong môi trường kiềm, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện $pH \leq 7$. Kết quả biến thiên hiệu suất hấp phụ theo pH được giới thiệu trên hình 4. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, HAp bị proton hóa, khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương dẫn đến làm giảm số lượng tâm hấp phụ của HAp và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Ni^{2+} , do đó làm giảm khả năng hấp phụ. Khi pH tăng, mật độ điện tích dương của bề mặt giảm dần, khả năng hấp phụ Ni^{2+} sẽ tăng dần cho đến khi $pH > pH_{PZC}$ sẽ thuận lợi cho sự hấp phụ Ni^{2+} . Tuy nhiên, để có thể xử lý lượng lớn mà không phải điều chỉnh pH, giá trị $pH = 5,57$ (pH ban đầu) được lựa chọn cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} ở những nghiên cứu tiếp theo.

3.3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu HAp

Quá trình hấp phụ được tiến hành với khối lượng bột HAp thay đổi từ 0,03 g đến 0,2 g. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình 5. Khi khối lượng HAp tăng từ 0,03 đến 0,2 g, dung lượng hấp phụ giảm từ 39,94 xuống 12,67 mg/g, hiệu suất tăng từ 43,57% đến 92,16%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ thì hiệu suất gần như không đổi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng còn dung lượng hấp phụ lại giảm dần. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ tương quan về độ lớn thích hợp (21,49 mg/g; 78,14 %), khối lượng 0,1 g HAp được lựa chọn để nghiên cứu hấp phụ ion Ni^{2+} .



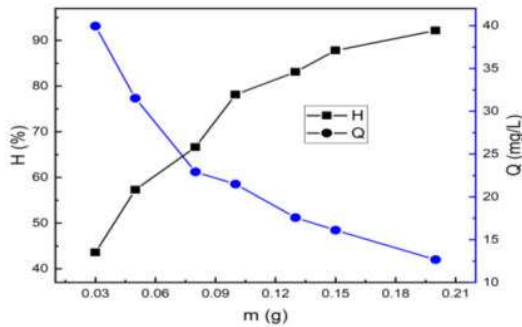
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ
 $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,57$, $m_{\text{HAP}} = 0,05\text{g}$



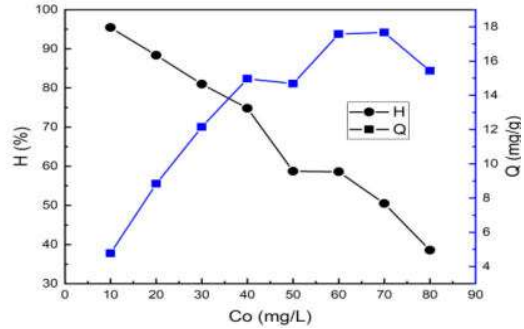
Hình 4. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến hiệu suất hấp phụ
 $m_{\text{HAP}} = 0,05\text{g}$, $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ phút}$

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Ni^{2+} ban đầu

Nồng độ ion Ni^{2+} ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ với nồng độ Ni^{2+} ban đầu thay đổi từ 10 mg/L đến 80 mg/L cho thấy, khi nồng độ Ni^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (hình 6). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Ni^{2+} thích hợp được chọn trong khoảng 30 ÷ 50 mg/L. Tại nồng độ Ni^{2+} 30 mg/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 12,15 mg/g và 81,0 %.



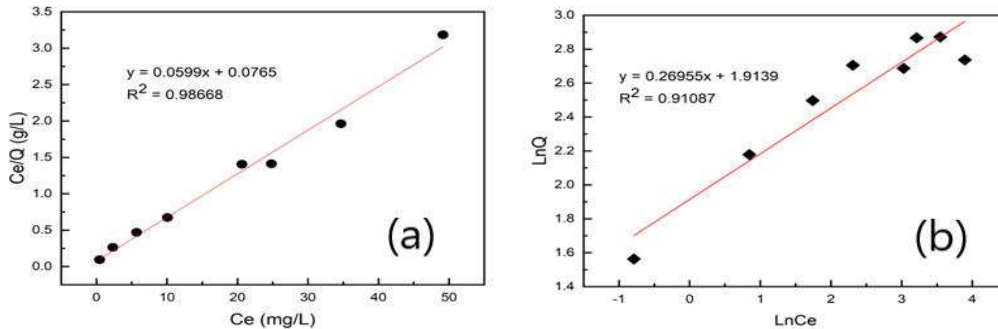
Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ
 $C_{Ni^{2+}} = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ phút}$, $\text{pH} = 5,57$



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ Ni^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ
 $m_{\text{HAP}} = 0,1\text{g}$, $\text{pH} = 5,57$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ phút}$

3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Tiến hành hấp phụ Ni^{2+} ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 0,1 g bột HAP/50 ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ ban đầu thay đổi với thời gian tiếp xúc 60 phút ở pH tự nhiên 5,57, nhiệt độ phòng (25°C), sau đó xác định nồng độ Ni^{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 Langmuir (hình 7a) và Freundlich (hình 7b).



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Ni^{2+} tại 25°C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Dựa vào đồ thị của đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định được các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir (Q_m), hằng số Langmuir (K_L) và các hằng số thực

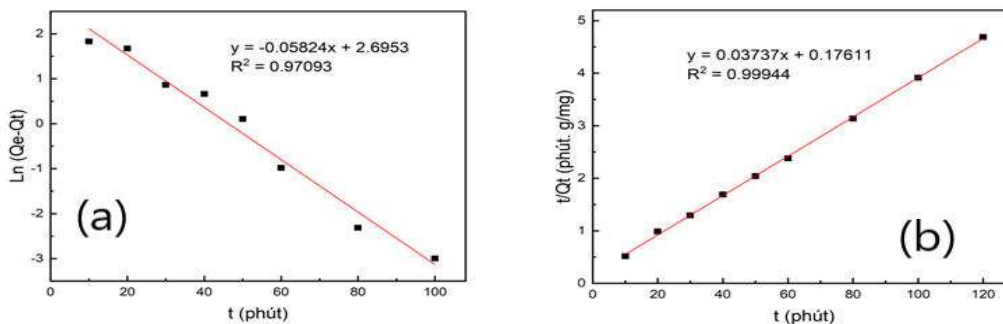
nghiệm Freundlich (K_F , n). Kết quả thu được đưa ra trên bảng 1 cho thấy, sự hấp phụ Ni^{2+} trên HAP tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,98668$), dung lượng hấp phụ cực đại 16,69 mg/g.

Bảng 1. Các hằng số thực nghiệm Q_m , K_L , K_F , n trong phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ Ni^{2+}

Q_m (mg/g)	Langmuir		Freundlich		
	K_L	R^2	n	K_F	R^2
16,69	0,783	0,98668	3,7099	6,779	0,91087

3.5. Động học của quá trình hấp phụ

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ Ni^{2+} trong điều kiện: nồng độ Ni^{2+} ban đầu 50 mg/L, khối lượng bột HAP 0,1 g ở pH = 5,57 và tại nhiệt độ phòng (25 °C), xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 7) và bậc hai (theo phương trình 8), kết quả thể hiện ở hình 8.



Hình 8. Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 7 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 2. Giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (14,81 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (25,6 mg/g), trong khi đó giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (26,76 mg/g) rất gần với giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm, đồng thời hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 2 đạt $R^2 = 0,99944 \approx 1$ còn hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 1 (0,97093) khác 1 nhiều hơn. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ Ni^{2+} dùng vật liệu bột HAP tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được có giá trị bằng 0,00793 g/mg/phút.

Bảng 2. 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	
14,81	0,05824	0,97093	26,76	0,00793	0,99944	25,60

4. Kết luận

Hydroxyapatit với kích thước hạt trung bình 20x40 nm đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} . Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ Ni^{2+} ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Từ đó, lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý Ni^{2+} trong môi trường nước: khối lượng HAP 0,1g/50 mL dung dịch, nồng độ Ni^{2+} ban đầu trong khoảng 30 ÷ 50 mg/L, thời gian tiếp xúc 60 phút, pH 5,57 tại nhiệt độ phòng (25 °C). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 16,69 mg/g. Tại nồng độ Ni^{2+} 30 mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp đã nghiên cứu, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 12,15 mg/g và 81,0 %. Kết quả này cho thấy, có thể ứng dụng HAP để loại bỏ ion Ni^{2+} trong nước bị nhiễm.

Lời cảm ơn

Cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2022-MDA-03 đã giúp hoàn thiện nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

Duyen Thi Le, Thao Phuong Thi Le, Hai Thi Do, Hanh Thi Vo, Nam Thi Pham, Thom Thi Nguyen, Hong Thi Cao, Phuong Thu Nguyen, Thanh Mai Thi Dinh, Hai Viet Le, and Dai Lam Tran, 2019. Fabrication of Porous Hydroxyapatite Granules as an Effective Adsorbent for the Removal of Aqueous Pb(II) Ions, Journal of Chemistry, 2019: 8620181.

Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Thu Phương, Cao Thị Hồng, Đinh Thị Mai Thanh, 2015. *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 53(6A): 58-69.

Nguyễn Thị Đông, Nguyễn Tiên An, Đỗ Trường Thiện, Đào Văn Bảy, 2012. *Loại bỏ ion kim loại Ni(II) khỏi dung dịch nước bằng chitosan deacetyl hóa hoàn toàn*, Tạp chí Hóa học, 50 (4B): 95 - 98.

Nguyễn Thị Hải, Đặng Ngọc Thăng, Nguyễn Thị Hoàng Hà, 2016. *Đánh giá khả năng xử lý đồng thời As, Cd và Pb trong điều kiện lọc qua hạt vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ sắt Bán Cuôn, tỉnh Bắc Kạn*. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, 32 (2S): 198-205.

Đỗ Trà Hương, Đặng Văn Thành, Mai Quang Khuê, Nguyễn Thị Kim Ngân, 2016. *Hấp phụ Cr(VI) trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ bã chè biến tính KOH*, Tạp chí Hóa học, 54 (1): 64 – 69.

Ioannis Anastopoulos, Alok Mittal, Muhammad Usman, Jyoti Mittal, Guanghui Yu, Avelino Núñez-Delgado, Michael Kornaros, 2018. *A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater*, Journal of Molecular Liquids 269: 855–868.

Han Duy Linh, Cao Phuong Anh, Cao Viet, Le Thi Hong Phong, Nguyen Xuan Hoan, 2021. *Preparation of the magnetic composite materials Fe₃O₄/Hydroxyapatite and its application for removal of 2,4-D and Chrysoidine crystal*, VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 37(1): 35-43.

Nazarii Danyliuk, Jolanta Tomaszewska, Tetiana Tatarchuk, 2020. *Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications*, Journal of Molecular Liquids 309: 113077.

Paulina Maziarz and Jakub Matusik, 2016. *The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake*, Clay Minerals 51: 385–394.

R.R. Sheha, 2007. *Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite*, Journal of Colloid and Interface Science, 310(1): 18-26.

Nguyen Hoc Thang, Dang Thanh Phong, 2020. *Characterizations of hydroxyapatite synthesized from calcium hydroxide and phosphoric acid as adsorbents of lead in wastewater*, Materials Science Forum 991: 159-165.

Thi Thu Trang Pham, Thu Phuong Nguyen, Thi Nam Pham, Thi Phuong Vu, Dai Lam Tran, Hoang Thai and Thi Mai Thanh Dinh, 2013. *Impact of physical and chemical parameters on the hydroxyapatite nanopowder synthesized by chemical precipitation method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 4(3): 035014.

ABSTRACT

Adsorption behavior of Ni²⁺ using synthetic hydroxyapatite

Le Thi Duyen^{1,2*}, Hoang Thanh Binh³, Tran Thi Thu Huong³, Nguyen Viet Hung¹, Le Thi Phuong Thao¹, Vo Thi Hanh¹, Do Thi Hai¹, Nguyen Thi Thu Hien¹, Pham Tien Dung¹, Cong Tien Dung¹, Dinh Thi Mai Thanh⁴

¹ Department of Chemistry - Hanoi University of Mining and Geology

² Centre for excellence in analysis and experiment - Hanoi University of Mining and Geology

³ Faculty of Environment - Hanoi University of Mining and Geology

⁴ Hanoi University of Science and Technology

Synthetic hydroxyapatite was white, cylinder shape with average size of 20x40 nm and used for research on adsorption behaviour of Ni²⁺ ion. The effect of factors on the Ni²⁺ adsorption efficiency and capacity was investigated. The adsorption efficiency and capacity obtained 81.0% and 12.15 mg/g respectively at suitable condition: hydroxyapatite mass of 0.1 g/50 mL solution, initial concentration of 30 mg/L Ni²⁺, pH 5.57, contact time 60 minutes at room temperature (25°C). Adsorption isotherm curves were studied based on Langmuir and Freundlich models. The kinetic of adsorption process was investigated follow the pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

Keywords: Hydroxyapatite; Adsorption; Ni²⁺ ion.