

NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ ION KIM LOẠI CHÌ TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU BENTONITE VÀ NANO COMPOSITE BENTONITE TÍCH HỢP HYDROXYAPATITE KHUYẾT CANXI

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN*, BÙI THỊ THU THỦY, PHẠM HOÀNG ÁI LÊ
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh
*Tác giả liên hệ: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano composite Bentonite tích hợp Hydroxyapatite khuyết Canxi (B/CDHAp) bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phổ tán sắc năng lượng (EDX) cho thấy vật liệu Hap sử dụng khuyết Canxi với tỷ lệ Ca/P = 1,53. Các đặc điểm cấu trúc của vật liệu (B, CDHAp, B/CDHAp) được xác định bằng phương pháp hóa lý hiện đại XRD, FTIR, TEM. Phân tích dữ liệu phổ hồng ngoại FTIR chỉ ra rằng, trong cấu trúc vật liệu B-CDHAp xuất hiện các đỉnh dao động của các nhóm chức PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- đặc trưng cho Hydroxyapatite (HAp) và các liên kết Si-O, Al-O đặc trưng cho Bentonite. Kết quả TEM và dữ liệu XRD cho thấy vật liệu tổng hợp được có kích thước nano (10 – 50 nm). Thử nghiệm hấp phụ ion chì trong dung dịch nước của vật liệu tổng hợp cũng được tiến hành. Độ hấp phụ chì tối đa của vật liệu Bentonite và B/CDHAp được tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có giá trị lần lượt là 55,71 $mg.g^{-1}$ và 76,92 $mg.g^{-1}$. Điều này cho phép kết luận rằng, vật liệu B/CDHAp hấp phụ tốt hơn vật liệu Bentonite.

Từ khóa. Hấp phụ, vật liệu composite, Chì, Hydroxyapatite, Bentonite

REMOVAL OF LEAD IONS FROM AQUEOUS SOLUTION USING BENTONITE AND NANOCOMPOSITE BENTONITE /CALCIUM DEFICIENT HYDROXYAPATITE

Abstract. In this study, nanocomposite (B/CDHAp) from Bentonite (B) and Calcium-deficient Hydroxyapatite (CDHAp) were synthesized by co-precipitation method and investigated for lead ions adsorption. The Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX) analysis showed Calcium: Phosphorus (Ca:P) molar ratio = 1,53. The structure and properties of B/CDHAp, HAp, Bentonite were characterized by Fourier-transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM) methods. The FTIR spectra of nanocomposite (B/CDHAp) showed typical Hydroxyapatite peaks correspond to phosphate (PO_4^{3-}), carbonate (CO_3^{2-}), hydroxyl groups (OH^-) and chemical bonds Si-O, Al-O that characterized Bentonite. XRD and TEM observations have shown that the nanoparticles (B/CDHAp) are of about 10- 50 nm in size. The adsorption of Pb (II) onto Bentonite and B/CDHAp fitted well to the Langmuir isotherm model, with a maximum capacity of 55,71 $mg.g^{-1}$ and 76,92 $mg.g^{-1}$, respectively. The results show that B/CDHAp is more efficient adsorbent for Lead ions in compare with Bentonite.

Keyword. Adsorption, nanocomposite, lead, hydroxyapatite, bentonite, calcium-deficient hydroxyapatite

1. GIỚI THIỆU

Những hoạt động của các ngành công nghiệp như thuốc da, luyện kim, mạ kim loại... đã thải vào môi trường nước một lượng lớn các kim loại nặng. Chì (Pb-II), sắt (Fe-III), crom (Cr-III), đồng (Cu-II) là những kim loại phổ biến được tìm thấy trong các nguồn nước thải công nghiệp. Trong dung dịch, chúng không tự phân hủy sinh học mà có xu hướng tích tụ trong sinh vật và gây ra những ảnh hưởng gián tiếp đến sức khỏe con người. Với hàm lượng trên 15 $\mu g/L$ trong nước chì được xem là chất độc cấp tính đối với con người, bởi nó không chỉ phá hủy gan, thận mà còn ảnh hưởng nghiêm trọng đến não bộ, hệ thần kinh[1]. Để cải thiện tình hình ô nhiễm, việc nghiên cứu tìm ra phương pháp tối ưu loại bỏ các kim loại nặng trong nước đã được nhiều nhà khoa học chú ý trong những năm qua. Nhiều phương pháp đã được sử dụng có thể kể đến là lọc, tạo màng, chiết, trao đổi ion, hấp phụ, xúc tác, xúc tác quang. Trong số đó, hấp phụ đem lại hiệu quả và kinh tế nhất. Hiệu quả của phương pháp hấp phụ phụ thuộc nhiều vào bản chất và tính chất của chất hấp phụ. Các chất hấp phụ được sử dụng phổ biến nhất có thể kể đến là than hoạt tính [2], zeolite [3], bentonite [4], và hydroxyapatite [5]. Hay để cải thiện tính hấp phụ của vật liệu, các vật liệu composite cũng đã được nghiên cứu tổng hợp.

Trong nghiên cứu này, dựa trên các tiêu chí như vật liệu có khả năng hấp phụ tốt, thân thiện với môi trường, giá thành rẻ, nguồn nguyên liệu dễ tìm, quy trình tổng hợp đơn giản... chúng tôi đã chọn bentonite, hydroxyapatite để tổng hợp một vật liệu composite. Sự tích hợp này sẽ không làm thay đổi cấu trúc lớp của bentonite ban đầu, nhưng lại có khả năng làm tăng tính hấp phụ của vật liệu.

Như đã biết, khả năng hấp phụ của Bentonite dựa vào các đặc điểm bề mặt và cấu trúc mao quản của nó như diện tích bề mặt lớn, khả năng trao đổi ion cao, có kiểu cấu trúc lớp, có độ bền cơ học và hóa học cao. Diện tích bề mặt của Bentonite gồm diện tích bề mặt ngoài và bề mặt trong. Diện tích bề mặt trong được xác định bởi bề mặt của khoảng không gian giữa các lớp trong cấu trúc tinh thể. Bentonite tự nhiên có cấu trúc lớp 2: 1, tức là gồm hai mạng tứ diện của SiO_4 liên kết với một mạng bát diện AlO_6 . Mật độ điện tích âm tập trung chủ yếu ở mạng bát diện, tức là đa số điện tích âm nằm xa bề mặt ngoài của lớp cấu trúc, nên lực liên kết của các cation với khung mạng Montmorillonit không lớn, dẫn đến chúng linh động, dễ trao đổi ion với các cation khác, hoặc có khả năng tách xa bề mặt, làm cho khoảng cách giữa các lớp rộng hơn. Việc thêm các cation vô cơ (hoặc cation hữu cơ, phân tử hữu cơ) có khả năng trao đổi ion với các cation tồn tại trong khoảng giữa các lớp của bentonite (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) để biến tính nó đã cải thiện đáng kể diện tích bề mặt của đất sét tự nhiên. Hay nói cách khác, tính hấp phụ của bentonite càng tốt. Trong nghiên cứu này, bentonite đã được biến tính bằng axit clohydric. Hiệu quả tăng diện tích bề mặt bentonite tự nhiên khi biến tính bằng axit clohydric nổi trội hơn các hợp chất axit, bazơ khác cũng đã được công bố trong nghiên cứu của tác giả [6].

Hydroxyapatite (HAp), $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ được biết đến là thành phần chính của răng, xương và khoáng photphat. Là vật liệu vô cơ quan trọng, có nhiều ứng dụng rộng rãi như làm chất hấp phụ để loại bỏ các kim loại nặng trong môi trường nước [5]. Một phân tử hydroxyapatite hoàn hảo $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ có đầy đủ mười nguyên tử canxi có tỷ lệ mol $\text{Ca/P} = 1,67$, còn các apatit khác được gọi là Hydroxyapatite khuyết Canxi (CDHAp) với công thức $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$). Khả năng hấp phụ của vật liệu HAp cơ bản dựa trên cơ chế trao đổi ion Ca^{2+} trong HAp và ion kim loại nặng có trong nước. Do đó, nếu dựa vào đặc điểm cấu trúc tinh thể của HAp, chúng ta có thể đưa ra giả thuyết rằng, phân tử hydroxyapatite khuyết canxi (DCHAp) có thể sẽ sở hữu khả năng hấp thụ cation kim loại tốt hơn so với hydroxyapatite hoàn hảo có đầy đủ 10 nguyên tử canxi, bởi vì năng lượng tiêu tốn cho quá trình cation kim loại chiếm các vị trí khuyết canxi sẽ thấp hơn mức năng lượng cation kim loại thay thế trực tiếp canxi để chiếm vị trí đó. Chính do đặc trưng về năng lượng mà quá trình cation kim loại chiếm các vị trí khuyết canxi sẽ xảy ra dễ dàng hơn, dung lượng hấp thụ ion kim loại trên hydroxyapatite khuyết canxi sẽ cao hơn.

Do vậy, việc tạo ra vật liệu composite Bentonite/ Hydroxyapatite khuyết Canxi hứa hẹn sẽ là vật liệu có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng tốt hơn, dễ xử lý hơn sau khi hấp phụ và mang lại hiệu quả kinh tế cao.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này các hóa chất được sử dụng bao gồm: Canxi hydroxit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 85 % , HCl 36 % (Trung Quốc), axit HNO_3 65 % , Hydroxy Peroxit H_2O_2 30 % , Chì nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -99 % (Trung Quốc). Các hóa chất được sử dụng trực tiếp, không qua xử lý làm sạch lần 2. Các dung dịch sử dụng trong thực nghiệm được pha bằng nước cất hai lần.

Bentonite – có nguồn gốc từ Ninh Thuận, miền Nam Việt Nam, ở dạng bột mịn.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Hoạt hóa Bentonite

Bentonite được xử lý lại và hoạt hóa bằng axit HCl 10% trước khi sử dụng. Quá trình hoạt hóa Bentonite được thực hiện như sau: ngâm 200 g Bentonite trong nước 24h. Gạn bỏ phần nước ngâm, sau đó cho thêm 750 mL axit HCl 10% và khuấy ở nhiệt độ 70°C , tốc độ 800 vòng/phút trong 3h. Dung dịch thu được tiến hành lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần để loại bỏ ion Cl^- . Hàm lượng Cl^- sau mỗi lần rửa được kiểm tra bằng AgNO_3 . Mẫu bentonite sau khi lọc rửa được đem sấy khô ở nhiệt độ 110°C trong 2-3h và nghiền mịn.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu composite Bentonite- Hap

Vật liệu composite Bentonite - HAp được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Cân 150 g Bentonite đã hoạt hóa, thêm lần lượt 750 mL nước cất hai lần và 20 mL H_3PO_4 0,01M. Nhỏ từ từ 20 mL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,015M vào hỗn hợp trên. Khuấy đều và gia nhiệt ở 80°C trong 2h. Dung dịch được điều chỉnh ở $\text{pH} = 8,5$

bằng dung dịch NH₃ 10%. Sản phẩm được lọc rửa bằng nước cất hai lần. Sản phẩm sau lọc được đem sấy ở nhiệt độ 110 °C, nghiền mịn và được giữ trong bình hút ẩm cho các lần sử dụng tiếp theo.

2.2.3. Xác định cấu trúc và thành phần của vật liệu

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, kích thước của vật liệu. Các mẫu vật liệu nghiên cứu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER – Bruker - Đức) với ống phát tia CuK α bước sóng ở 1,5406 Å, góc quét từ 5 đến 80°.

Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR) dùng để xác định các nhóm nguyên tử đặc trưng của vật liệu CDHAp và Bentonite. Các mẫu vật liệu tổng hợp được ghi nhận trên máy FTIR (EQUINOX 55 Bruker – Germany), bột mẫu vật liệu phân tích được trộn với chất nền KBr, đo trong vùng sóng từ 400 đến 4000 cm⁻¹.

Thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM 1400, Công nghệ Nhật Bản, với độ phóng đại của thấu kính từ 50x - 800x) để chụp các ảnh vi cấu trúc và kích thước của mẫu vật liệu.

Thành phần các nguyên tố và hình thái bề mặt của mẫu vật liệu được xác định trên thiết bị SEM-EDX (Jeol-JSM 6610LV).

2.2.4 Phương pháp hấp phụ

Quá trình hấp phụ ion kim loại Pb²⁺ bằng vật liệu composite Bentonite –HAp được tiến hành trong các điều kiện tối ưu như: môi trường pH, nồng độ ion kim loại, thời gian.

Dung dịch ion kim loại chì Pb²⁺ được chuẩn bị với các nồng độ khác nhau lần lượt là 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L và 500 mg/L.

Các mẫu dung dịch được chuẩn bị như sau: cho vào bình Erlen dung tích 100 mL 0,1g vật liệu hấp phụ Bentonite/ B-CDHAp). Cho thêm vào Erlen 50 mL dung dịch ion kim loại chì. Điều chỉnh môi trường pH 5 của dung dịch bằng NH₃ 10%. Đậy kín erlen và lắc hỗn hợp dung dịch bằng máy lắc có kiểm soát nhiệt độ tại 30 °C trong khoảng thời gian 60 (phút). Dung dịch và vật liệu được lọc tách đơn giản bằng giấy lọc. Hàm lượng ion kim loại chì Pb²⁺ sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ nguyên tử hấp phụ AAS.

Dung lượng hấp phụ ion kim loại chì Pb²⁺ của vật liệu được xác định bằng công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Trong đó: C₀, C_e lần lượt là nồng độ ion kim loại chì Pb²⁺ ban đầu và sau hấp phụ (mg/L). V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L) và m là khối lượng của chất hấp phụ (g).

Hiệu suất hấp phụ (H%) được tính theo công thức

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

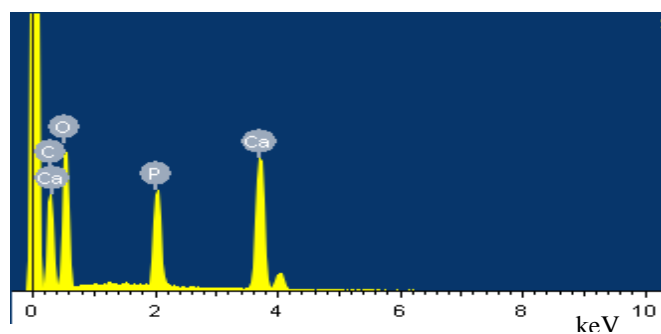
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc của vật liệu

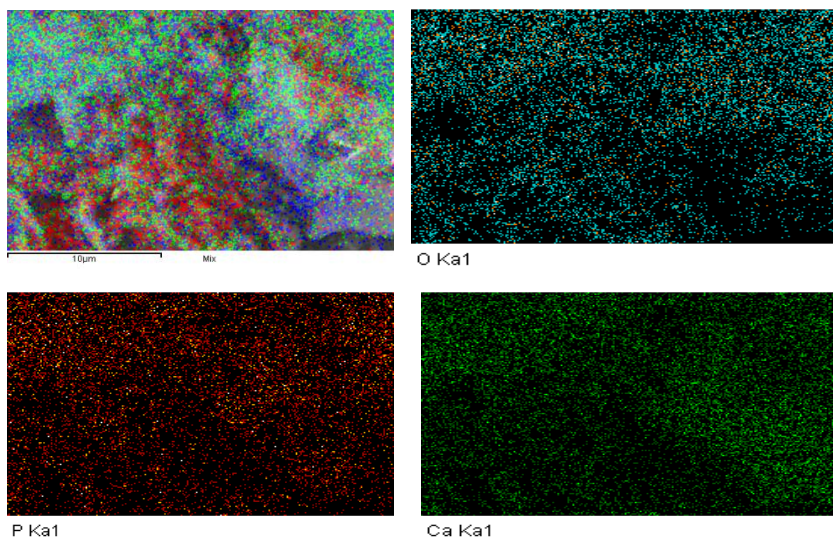
Từ kết quả phổ tán sắc năng lượng EDX thu được (hình 1), thấy rằng chỉ các nguyên tố chính cấu tạo nên vật liệu Hydroxyapatite (HAp) đã được đánh dấu trong mẫu phân tích: Canxi (13.66%), Phốt pho (8.94%), Oxi (49.95%) và Cacbon (27.45%). Ảnh xạ của các nguyên tố trên hình ảnh thu được cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố trên mẫu (hình 2). Phần trăm khối lượng của các nguyên tố trong mẫu được thể hiện ở bảng 1. Tỷ lệ Ca/P tính được là 1,53, điều đó có nghĩa là vật liệu HAp tổng hợp được khuyết Canxi. Vật liệu tổng hợp CDHAp có công thức là: Ca_{9,2}(PO₄)_{5,2}(HPO₄)_{0,8}(OH)_{1,2} với x= 0,8.

Bảng 1. Kết quả EDX về tỷ lệ thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu Hydroxyapatite

Nguyên tố	O	P	Ca	C	Totals
% khối lượng	49.95	8.94	13.66	27.45	100
% nguyên tử	52.14	4.59	6.98	36.29	Ca/P = 1,53



Hình 1. Phổ tán sắc năng lượng EDX của mẫu vật liệu CDHAp



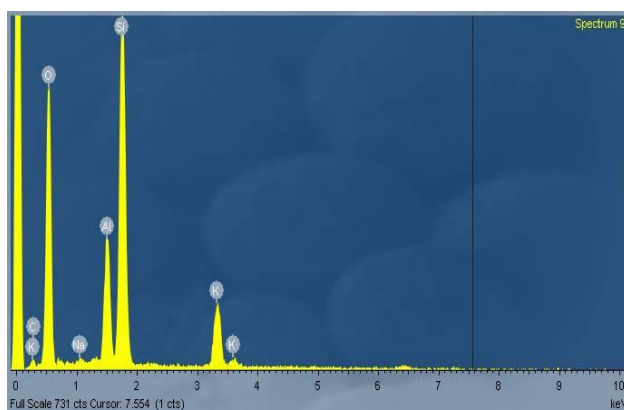
Hình 2. Hình ảnh phân bố của các nguyên tố trong mẫu vật liệu CDHAp

Tỷ lệ thành phần và sự phân bố của các nguyên tố cấu tạo nên vật liệu Bentonite được biến tính bằng axit clohydric được trình bày ở bảng 2 và hình 4. Phân tích kết quả EDX (hình 3) thấy rằng chỉ các nguyên tố chính cấu tạo nên bentonite được đánh dấu: Oxi (55,62 %), nhôm (8,03 %) và Silic (25,96 %).

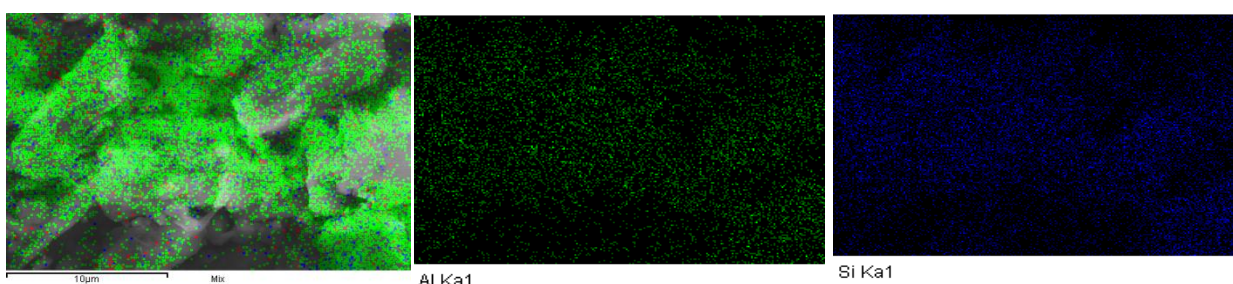
Bảng 2. Kết quả EDX về tỷ lệ thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu bentonite

Nguyên tố	O	C	Al	Si	K	Na
% khối lượng	55.62	1.75	8.03	25.96	8.10	0.54
% nguyên tử	68.50	2.87	5.86	18.21	4.08	0.47

Ngoài ra không tìm thấy sự xuất hiện các đỉnh đại diện cho các ion như Fe^{3+} , Mg^{2+} . Điều này có nghĩa là khi hoạt hóa bentonite bằng axit clohydric đã xảy ra sự trao đổi, thay thế giữa ion H^+ với các cation Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ trong cấu trúc của bentonite tự nhiên.



Hình 3. Phổ EDX của mẫu vật liệu Bentonite



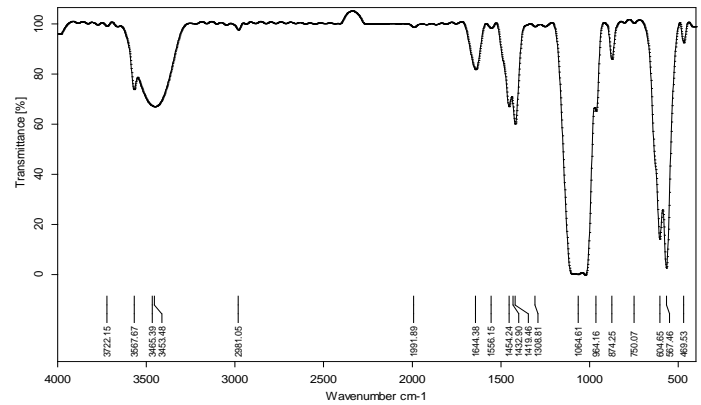
Hình 4. Hình ảnh phân bố của các nguyên tố trong mẫu vật liệu bentonite

Kết quả thực nghiệm đo quang phổ hồng ngoại FTIR các mẫu vật liệu bentonite, CDHAp, B/CDHAp khảo sát trong dải hấp thụ từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} được thể hiện ở hình 5-7.

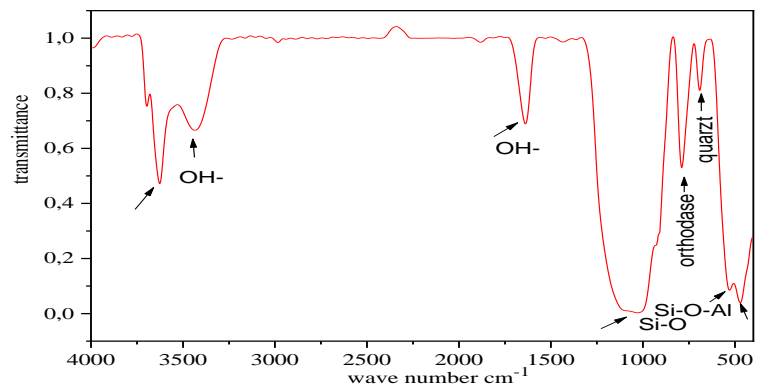
Từ hình 5 cho thấy sự xuất hiện các dao động ứng với các nhóm nguyên tử PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- và HPO_4^{2-} . Các dao động chính đặc trưng cho nhóm photphat được tìm thấy tại $946,2\text{ cm}^{-1}$; $567,5\text{ cm}^{-1}$; $604,7\text{ cm}^{-1}$ và $469,5\text{ cm}^{-1}$ [7]. Sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh dao động này đã chứng minh cho sự tạo thành của hydroxyapatite. Dao động được tìm thấy ở $874,3\text{ cm}^{-1}$ được ghi nhận cho sự xuất hiện của nhóm HPO_4^{2-} hoặc CO_3^{2-} [8]. Nhóm OH^- xuất hiện các đỉnh ở dải tương đối rộng $3567,7\text{ cm}^{-1}$; $1644,4\text{ cm}^{-1}$; và $3453,5\text{ cm}^{-1}$ [9]. Các dao động với cường độ yếu xuất hiện tại $1556,2\text{ cm}^{-1}$ và $1419,5\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm CO_3^{2-} . Điều này là do quá trình tổng hợp, một lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ đã bị cacbonat hóa một phần thành các nhóm CO_3^{2-} , thay thế các nhóm PO_4^{3-} hoặc nhóm OH^- trong thành phần cấu tạo của HAp.

Hình 6 ghi nhận phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu Bentonite sau khi biến tính bằng axit. Từ hình thấy rằng, trong vùng phổ $3500 - 4000\text{ cm}^{-1}$ xuất hiện các dao động đặc trưng cho nhóm OH^- liên kết với các cation Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} của bát diện, dao động cực đại xuất hiện tại tần số 3632 cm^{-1} . Các dao động xuất hiện tại tần số 3463 cm^{-1} và 1641 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị và dao động biến dạng của OH^- trong phân tử H_2O tự do. Dải phổ rộng, sắc nét được ghi nhận tại tần số 1064 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O trong tứ diện, các dao động biến dạng của liên kết Si-O được tìm thấy tại các tần số 531 cm^{-1} (Si-O-Al) và 471 cm^{-1} (Si-O-Si). Xuất hiện đám phổ tại tần số $787,5\text{ cm}^{-1}$ và $691,7\text{ cm}^{-1}$ được cho là đặc trưng của dao động Si-O trong orthoclas và thạch anh [10]. Không tìm thấy các dải phổ tại tần số 917 cm^{-1} , 845 cm^{-1} , lần lượt tương ứng với các liên kết (Al-Mg-OH) và (Al-Al-OH) [11], điều đó cho thấy hoạt hóa bentonite bằng axit đã rửa trôi các cation của bát diện.

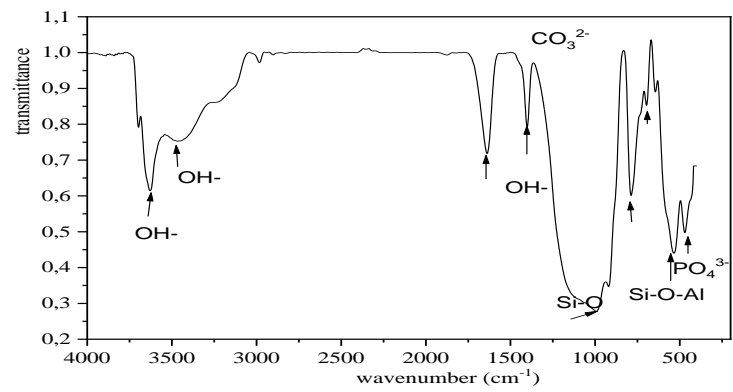
Hình 7 biểu diễn phổ hồng ngoại FTIR của mẫu composite B/CDHAp. Từ hình 7 nhận thấy, trong mẫu composite xuất hiện các đám phổ đặc trưng cho các nhóm của CDHAp và Bentonite hoạt tính. Như vậy sự tích hợp CDHAp vào bentonite để tạo vật liệu composite không làm thay đổi cấu trúc ban đầu của bentonite. Ngoài ra sự giảm xuống của các đám phổ đặc trưng cho nhóm CO_3^{2-} cho thấy phản ứng tạo CDHAp xảy ra hoàn toàn.



Hình 5. Phổ dao động FT-IR của vật liệu CDHAp



Hình 6. Phổ dao động FT-IR của vật liệu Bentonite

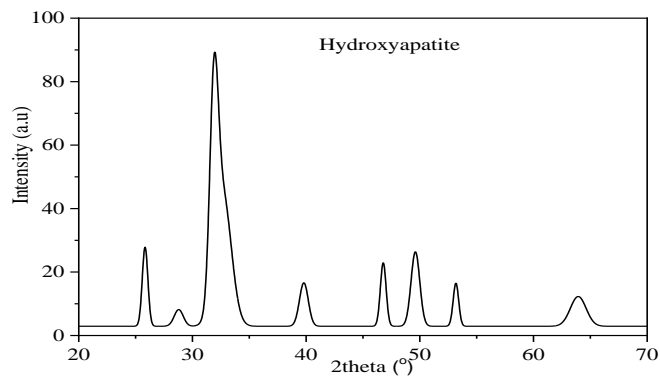


Hình 7. Phổ dao động FT-IR của vật liệu composite B/CDHAp

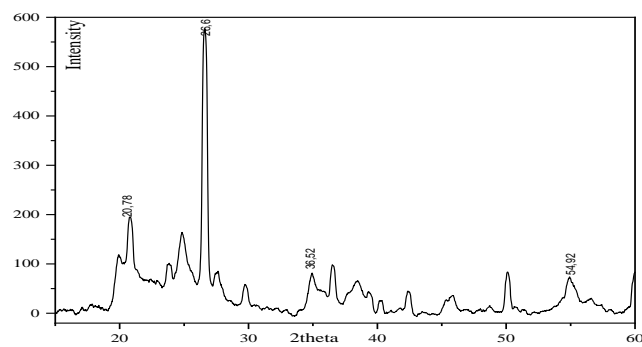
Phổ nhiễu xạ tia X để xác định rõ hơn về cấu trúc và kích thước của vật liệu CDHAp, bentonite và B-CDHAp được thể hiện từ hình 8-10.

Hình 8 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu CDHAp tổng hợp với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu Hap thu được tại các vị trí góc 2θ là $26,1^\circ$; $32,1^\circ$; $39,8^\circ$; $46,9^\circ$; $49,6^\circ$. Sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của mẫu vật liệu CDHAp tổng hợp phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ của HAp nguyên mẫu (JCPDS : 9-0432). Điều đó cũng cho thấy rằng mẫu vật liệu CDHAp tổng hợp chỉ gồm một pha duy nhất.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu Bentonite biến tính bằng axit (hình 9) cho thấy rằng, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của bentonite xuất hiện tại các vị trí 2θ là $20,78^\circ$; $26,6^\circ$; $36,52^\circ$ và $54,92^\circ$ (JCPDS card no. 01-088-0891).

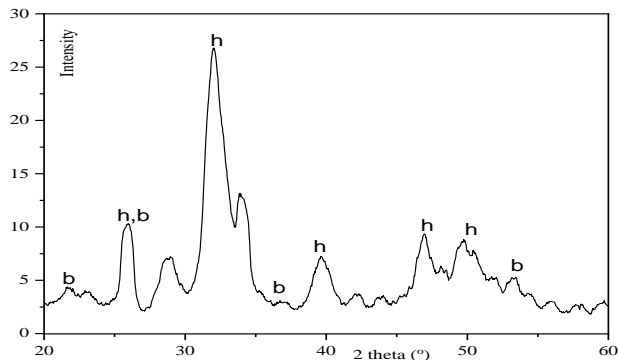


Hình 8. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu Hydroxyapatite khuyết Canxi (CDHAp)



Hình 9. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu bentonite hoạt hóa

Đối với mẫu vật liệu composite B/CDHAp nhận thấy có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của hydroxyapatite với cường độ không đổi, tuy nhiên các đỉnh nhiễu xạ của bentonite tại các vị trí 2θ 21,6 °; 25,9 ° và 53,2 ° có sự dịch chuyển của và giảm cường độ mặc dù không đáng kể .



Hình 10. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu B/CDHAp

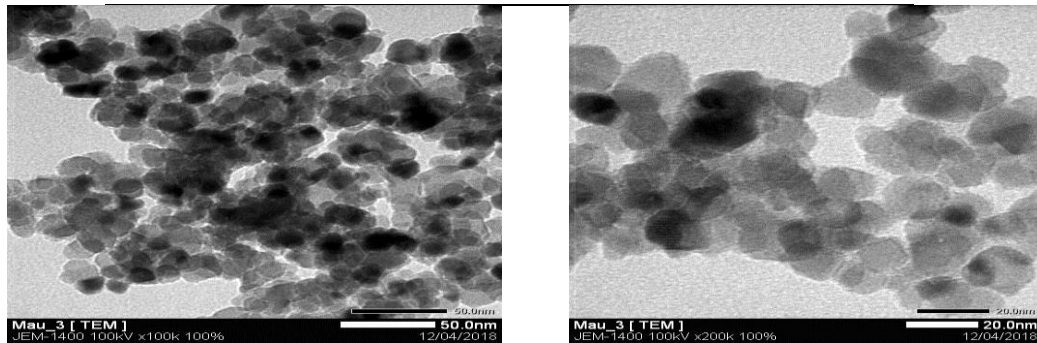
Kích thước trung bình của tinh thể đối với mẫu vật liệu bentonite và B/CDHAp ứng với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc $2\theta = 26,6^\circ$ và $25,9^\circ$ đã được tính toán (bảng 3) theo phương trình Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Trong đó: D là kích thước tinh thể trung bình (nm), θ là góc nhiễu xạ, B (hay FWHM) là độ rộng vạch nhiễu xạ đặc trưng (radian) lấy giá trị bằng nửa cường độ cực đại, $\lambda = 0.15406$ nm là bước sóng của tia tới, k là hằng số Scherrer phụ thuộc vào hình dạng của tinh thể và chỉ số Miller của vạch nhiễu xạ (đối với HAp, k = 0,9).

Bảng 3. Kích thước trung bình của tinh thể tính theo phương trình Scherrer của mẫu vật liệu tổng hợp bentonite và CD/HAp

Mẫu	2θ [°]	FWHM [°]	FWHM [Radian]	D [nm]
Bentonite	26,6071	0,41764	0,0072892	19,52227
B-CDHAp	25,89447	0,80919	0.0141236	10,07328



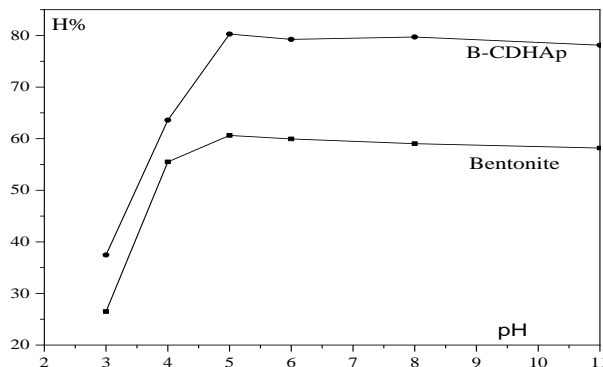
Hình 11. Hình ảnh TEM của vật liệu B/CDHAp ở các độ phân giải khác nhau

Như vậy, từ kết quả tính toán cho thấy vật liệu tổng hợp được có kích thước nanomet với giá trị lần lượt là 19,5 nm và 10 nm. Và giá trị trên cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ hình ảnh chụp của phương pháp TEM (hình 10).

3.2. Hấp phụ ion Pb^{2+} của vật liệu Bentonite và B/CDHAp.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Môi trường pH là một trong số các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát khả năng hấp phụ ion chì của vật liệu Bentonite, B/CDHAp trong khoảng pH từ 3 đến 11 với khối lượng vật liệu 0,1 gram, nồng độ ion kim loại chì 100 ppm. Thực nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Từ hình 12, nhận thấy được rằng, trong vùng pH < 4, sự hấp phụ diễn ra nhanh và đạt hiệu suất tương ứng là 55 % và 64%. Hiệu suất hấp phụ chì cao nhất khi pH 5 với 60 % cho Bentonite và 80% cho B/CDHAp. Với các giá trị pH > 5, nhận thấy rằng có sự xuất hiện các kết tủa chì hydroxit, nồng độ ion chì trong dung dịch giảm xuống dưới mức giới hạn phát hiện. Nên khi tăng pH thì hiệu suất hấp phụ chì của vật liệu gần như thay đổi không đáng kể. Kết quả thu được trong nghiên cứu này cũng tương tự như các kết luận của các tác giả trong các nghiên cứu [5, 12].



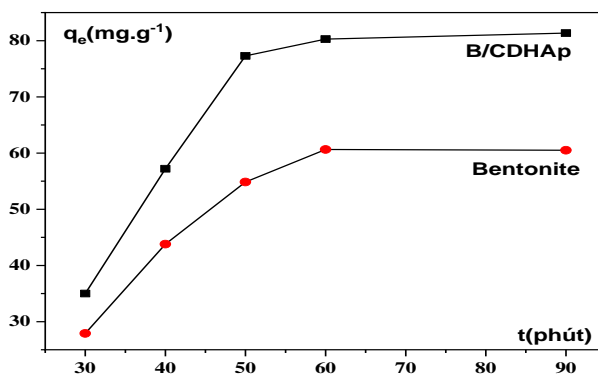
Hình 12. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ ion Pb^{2+} tại nồng độ 200ppm của các vật liệu tổng hợp

Theo nghiên cứu của tác giả [5,13], khi pH từ 4 đến 6,5 thì khả năng loại bỏ chì của hai vật liệu tổng hợp tăng lên và theo cơ chế trao đổi ion. Cụ thể giữa cation Ca^{2+} của Hap với ion Pb^{2+} trong dung dịch, còn đối với bentonite là sự trao đổi giữa các cation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} có mặt tại các lớp bề mặt của bentonite với ion

Pb²⁺. Khi tăng pH, đối với bentonite thì quá trình hấp phụ kèm theo sự giải phóng các ion H⁺ cũng như là dẫn đến sự hình thành các phức chất với các nhóm ≡Si-O⁻ và ≡Al-O⁻ của bentonite và làm giảm khả năng trao đổi giữa các cation trong các lớp xen kẽ của vật liệu.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Khảo sát thời gian hấp phụ ion chì của Bentonite và CDHAp được thực hiện trong khoảng từ 30 phút đến 90 phút với khối lượng vật liệu là 0,1 gram, môi trường pH 5, nồng độ dung dịch chì 200 ppm. Thực nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Từ hình 13, ta thấy trong khoảng thời gian 30 đến 50 phút dung lượng hấp phụ tăng đều và đạt giá trị cao nhất ở 60 phút. Tăng thời gian lên 90 phút dung lượng hấp phụ của vật liệu thay đổi rất ít.

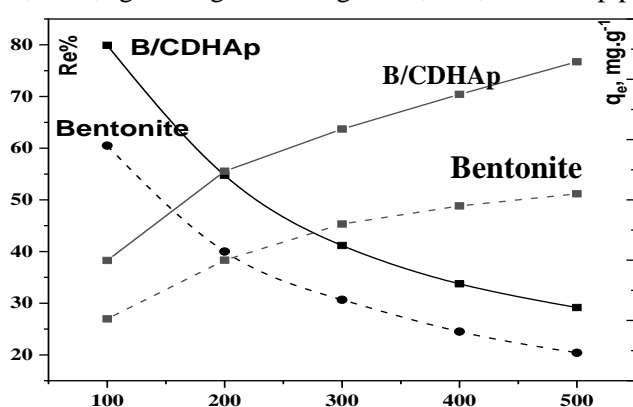


Hình 13. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của vật liệu

Như vậy thời gian 60 là thời gian tối ưu để quá trình hấp phụ ion kim loại chì bằng các vật liệu Bentonite và B/CDHAp.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

Ảnh hưởng nồng độ ion kim loại chì đến khả năng hấp phụ của vật liệu tổng hợp được thực hiện với các nồng độ 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L và 500 mg/L, môi trường pH của dung dịch bằng 5, khối lượng vật liệu hấp phụ sử dụng là 0,1 gram, thời gian thực hiện trình hấp phụ 60 phút ở nhiệt độ phòng.



Hình 14. Hiệu suất xử lý ion kim loại chì trong nước và dung lượng hấp phụ chì của vật liệu tại các nồng độ khác nhau

Từ hình 14 thấy rằng, khi tăng nồng độ từ 100 mg/L đến 500 mg/L thì dung lượng hấp phụ của vật liệu lần lượt tăng từ 30,25 mg.g⁻¹ đến 51 mg.g⁻¹ cho Bentonite, và từ 39,95 mg.g⁻¹ đến 72,9 mg.g⁻¹ đối với B/CDHAp. Đồng thời hiệu suất loại bỏ kim loại của các vật liệu trên giảm lần lượt từ 60,5% xuống 20,4% - cho Bentonite và 80% xuống còn 29,2% đối với B/CDHAp.

3.2.4. Nhiệt động học quá trình hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ ion chì của vật liệu Bentonite và B/CDHAp, chúng tôi đã sử dụng hai phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Freundlich và Langmuir.

Theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Freundlich:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Phương trình dạng đường thẳng

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Trong đó: C_e , q_e lần lượt là nồng độ cân bằng của ion kim loại chì trong dung dịch và trên bề mặt vật liệu hấp phụ. K là hằng số cân bằng hấp phụ, n là hằng số thực nghiệm, liên quan đến cường độ hấp phụ.

Theo phương trình Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Trong đó, C_e là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch, q_e là dung lượng hấp phụ của vật liệu ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m là dung lượng hấp phụ lớn nhất của lớp đơn phân tử, b là hằng số Langmuir.

Phương trình đường thẳng có thể được viết thành

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

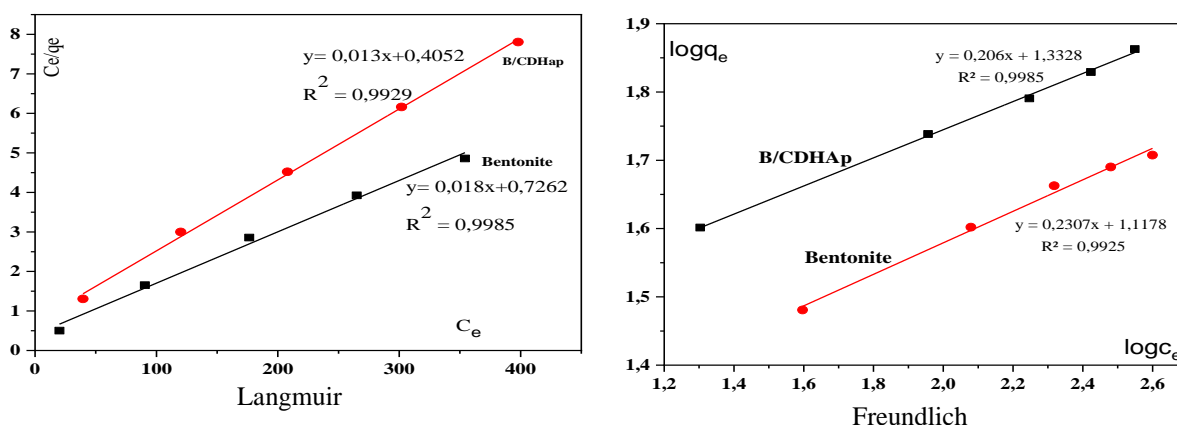
Kết quả thu được theo mô hình Freundlich và Langmuir được trình bày ở bảng 4.

Từ giá trị hệ số tương quan tuyến tính $R^2 > 0,99$, thấy rằng sự hấp phụ chì bằng vật liệu bentonite và B/CDHAp đều mô tả tốt theo mô hình đẳng nhiệt của Freundlich và Langmuir. Tuy nhiên, vật liệu bentonite mô tả tốt nhất theo mô hình Langmuir hơn là mô hình của Freundlich, còn B/CDHAp – theo mô hình Freundlich (bảng 4). Dung lượng hấp phụ chì tối đa (q_m) theo mô hình Langmuir của vật liệu bentonite và B/CDHAp có giá trị lần lượt là 55,71 mg/g và 76,92 mg/g .

Theo mô hình Freundlich, giá trị hằng số cân bằng hấp phụ chì (K) đối với hai mẫu vật liệu thu được cao và hằng số thực nghiệm (n) nằm trong khoảng $1 < n < 10$ (bảng 4), cho biết rằng quá trình hấp phụ tự diễn ra ($\Delta G < 0$). Tuy nhiên, giá trị $K_{(B/CDHAp)} > K_{(bentonite)}$ cho phép ta kết luận rằng, vật liệu composite hấp phụ chì tốt hơn vật liệu đơn bentonite.

Bảng 4. Hấp phụ đẳng nhiệt theo Freundlich và Langmuir của vật liệu Bentonite và B/CDHAp

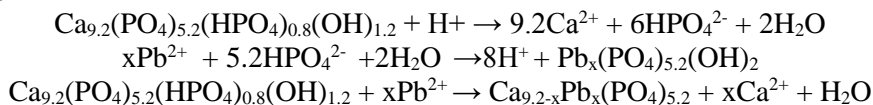
Vật liệu hấp phụ	Phương trình đẳng nhiệt Freundlich				Phương trình đẳng nhiệt Langmuir		
	$\frac{1}{n}$	n	K	R^2	q_m	R^2	b
Bentonite	0,2307	4,335	15,06	0,9925	55,71	0,9985	0,0248
B/CDHAp	0,206	4,854	21,52	0,9985	76,92	0,9929	0,0325



Hình 15. Đồ thị biểu diễn theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Thực vậy, sự tăng khả năng hấp phụ chì của vật liệu composite B/CDHAp bị ảnh hưởng nhiều do sự tích hợp thêm CDHAp, cụ thể là dựa vào sự tham gia của các nhóm nguyên tố Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- vào các phản ứng trên bề mặt. Cơ chế đầu tiên của sự hấp phụ là phản ứng trao đổi ion giữa Pb^{2+} và Ca^{2+} . Sự trao đổi này thực hiện dễ dàng do ion Pb^{2+} thể hiện ái lực cao với ion Ca^{2+} của HAp vì độ âm điện cao (2,33eV) và bán kính ion lớn (1,2Å) của chì. Cơ chế chính tiếp theo là sự tạo thành các kết tủa pyromorphite của các nhóm HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} với Pb(II) . Ngoài ra còn có khả năng xuất hiện kết tủa ≡POPb^+ do sự trao đổi của ion H^+

trong CDHAp ($\equiv\text{POH}$) với ion chì. Các phản ứng diễn ra trên bề mặt vật liệu có thể biểu diễn qua các phương trình sau:



Kết luận tương tự cũng được tác giả nghiên cứu [14] đưa ra khi nghiên cứu sự hấp phụ ion chì trong dung dịch bằng vật liệu composite B/CoFeO₄/HAp.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu bentonite và composite B/CDHAp có thể sử dụng như một vật liệu hấp phụ hiệu quả các ion kim loại nặng trong nước. Tuy nhiên kết quả thực nghiệm cho thấy sự tích hợp thêm vật liệu Hap vào bentonite đã tăng lên khả năng xử lý kim loại trong nước xấp xỉ 2 lần so với vật liệu đơn bentonite. Sự hấp phụ ion kim loại chì của vật liệu tăng lên khi tăng pH của dung dịch, thời gian hấp phụ và nồng độ kim loại chì ban đầu. Cơ chế hấp phụ ion kim loại chì của vật liệu tổng hợp được mô tả tốt theo phương trình của Langmuir. Dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu bentonite và B/CDHAp lần lượt là 55,71 mg/g và 76,92 mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh và Khoa Công nghệ Hóa học đã tạo điều kiện thuận lợi cho chúng tôi trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Naseem and S.S. Tahir, "Removal of Lead (II) from aqueous / acidic solutions by using bentonite as an adsorbent," *Water research*, vol. 35, no. 16, pp. 3982-3986, 2001. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00130-0.
- [2] M. A. A. Zaini, Y. Amano and M. Machida, "Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber," *Journal of Hazardous materials*, vol. 180, pp. 552 – 560, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.069.
- [3] T. Motsi, N. A. Rowson and M.J.H. Simmons, "Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite," *International Journal of Mineral processing*, vol. 101, pp. 42 – 49, 2011. DOI:10.1016/j.minpro.2011.07.004.
- [4] S. Raghavendra Hebbar, M. Arun Isloor and A. F. Ismail, "Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polyetherimide/ porous activated bentonite clay nanocomposite membrane," *Royal society of chemistry*, vol. 4, no. 88, pp. 47240 – 47248, 2014. DOI:10.1039/C4RA09018G.
- [5] S. L. Iconaru, M. Motelica-Heino, R. Guegan, ... and D. Predoi, "Adsorption of Pb(II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions," *Materials*, vol. 11, no. 11, pp. 2 – 17, 2018. DOI: 10.3390/ma11112204.
- [6] N. Owabor Chiedu, M. Ono Uzezi and A. Isuekevbo, "Enhanced Sorption of Naphthalene onto a Modified clay adsorbent: Effect of Acid, Base and Salt modification of clay on sorption kinetics," *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 2, pp. 330 – 335, 2012.
- [7] Y. Song, J. Gao, Y. Zhang and S. Song, "Preparation and characterization of nano – hydroxyapatite and its competitive adsorption kinetics of copper and lead ions water," *Nanomaterials and nanotechnology*, vol. 6, pp. 1 – 8, 2018. DOI:10.1177/1847980416680807.
- [8] S.M. Barinov, J.V. Rau and S.N. Cesaro, "Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 17, pp. 597 – 604, 2006.
- [9] H. Gheisari, E. Karamian and M. Abdellahi, "A novel hydroxyapatite – Hardystonite nanocomposite ceramic," *Ceramics Intenational*, vol. 41, no. 4, pp. 5967 – 5975, 2015. DOI:10.1016/j.ceramint.2015.01.033.

- [10] L. Zhirong, Md. Azhar Uddin and S. Zhanxue, “ FTIR and XRD analysis of natural Na- bentonite and Cu(II) – loaded Na-bentonite,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 79, pp. 1013 – 1016, 2011.
- [11] S. Bendou, M. Amrani, “Effect of Hydrochloric acid on the structural of Sodic- bentonite clay,” *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 2, pp. 404 – 413, 2014.
- [12] L. M. Cozmuta, A. M. Cozmuta, A. Peter, ... and H. Tutu, “ The influence of pH on the adsorption of lead by Na – clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies,” *Water SA*, vol. 38, no. 2, pp. 269 – 278, 2012.
- [13] Anne M. L. Kraepiel, K. Keller, and M. M. Morel Francois, “A model for metal adsorption on Montmorillonite,” *Journal of Colloid and Interface science*, vol. 210, pp. 43 – 45, 1999.
- [14] Y. M Desalegn, D. M Andoshe and T. D Dessisa, “Composite of bentonite/ CoFe_2O_4 / hydroxyapatite for adsorption of Pb(II),” *Materials Research Express*, vol. 7, pp. 1 – 16, 2020.

Ngày nhận bài: 01/11/2021

Ngày chấp nhận đăng: 04/03/2022