

## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ FLO CỦA HYDROXYAPATIT PHA TẠP MAGIE (Mg-HAp)

Nguyễn Thu Phương<sup>1,\*</sup>, Võ Thị Hạnh<sup>2</sup>, Đỗ Thị Hải<sup>2</sup>, Lê Thị Duyên<sup>2</sup>,  
Phạm Thị Năm<sup>1</sup>, Đinh Thị Mai Thanh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>2</sup>Bộ môn Hóa học, Khoa Đại học đại cương, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

\*Email: [phuongvktnd@gmail.com](mailto:phuongvktnd@gmail.com)

Đến Tòa soạn: 2/4/2014; Chấp nhận đăng: 10/6/2015

### TÓM TẮT

Bột nano Mg-HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học từ các dung dịch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  và  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ở pH 10. Những kết quả phân tích hình thái cấu trúc, thành phần pha và diện tích bề mặt riêng đã chỉ ra bột Mg-HAp có dạng hình cầu, độ kết tụ lớn, khó xác định kích thước hạt, với diện tích bề mặt riêng 116,76  $\text{m}^2/\text{g}$ , khối lượng Mg trong HAp là 0,99 % tương đương với hiệu suất pha tạp khoảng 82,5 %. Những yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $\text{F}^-$  của bột nano Mg-HAp như thời gian, khối lượng Mg-HAp, pH, nồng độ  $\text{F}^-$  và nhiệt độ đã được khảo sát. Hiệu suất loại bỏ ion florua ( $\text{F}^-$ ) đạt 89,97 % ở pH 7, khối lượng Mg-HAp 0,2 g, nhiệt độ 60 °C trong thời gian 30 phút.

*Từ khóa:* hydroxyapatit pha tạp Mg, hấp phụ  $\text{F}^-$ , hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ.

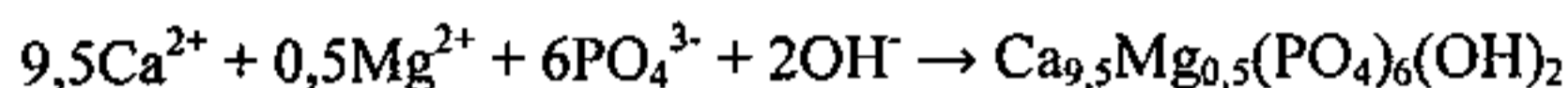
### 1. MỞ ĐẦU

HAp và HAp pha tạp ngoài ứng dụng trong y-dược học còn được dùng để xử lý nước uống, nước sinh hoạt bởi vì nó có khả năng hấp phụ loại bỏ một số chất và ion độc hại như: nitrobenzen,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ... [1 - 6]. HAp là thành phần có trong cơ thể người, khi được sử dụng để xử lý nước không gây ra những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Mg là nguyên tố dạng vết rất quan trọng trong cơ thể con người, là tác nhân bảo vệ tim mạch. Nhiều nghiên cứu mới đây chỉ ra rằng, Mg đóng vai trò quan trọng trong hoạt động chống lại các hiện tượng liên quan đến lão hóa. Do vậy, HAp pha tạp Mg cũng không ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Mg ảnh hưởng lớn đến độ kết tinh, hình thái, kích thước tinh thể và sự ổn định nhiệt của HAp. Mg khi được pha tạp vào trong HAp đã thay thế một phần Ca, đồng thời làm giảm kích thước tinh thể, giảm độ hòa tan, tăng diện tích bề mặt riêng và tăng khả năng hấp phụ [5, 7]. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu bằng phương pháp đo quang để xác định hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $\text{F}^-$  trong nước của bột Mg-HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học từ các dung dịch chứa  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp Mg-HAP

Bột HAP pha tạp Mg được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, từ các dung dịch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,475 M,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0,025 M và  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0,3 M trong nước theo phương trình sau [8]:



Các nhóm chức đặc trưng của bột Mg-HAP được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, thiết bị Nicolet 6700) sử dụng kỹ thuật ép viên KBr trong khoảng 4000 đến 400  $\text{cm}^{-1}$ , với độ phân giải 8  $\text{cm}^{-1}$ . Hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM S4800, hãng Hitachi). Thành phần của các nguyên tố được xác định bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX, thiết bị Jeol 6490 JED 2300). Diện tích bề mặt riêng của bột Mg-HAP được xác định bằng phương pháp BET (thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6.07A) có giá trị 116,76  $\text{m}^2/\text{g}$  [8].

Quá trình hấp phụ  $\text{F}^-$  được thực hiện trong bình tam giác có chứa 25 ml dung dịch NaF nồng độ thay đổi (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/l) và khối lượng Mg-HAP: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g. pH của dung dịch thay đổi từ 5 đến 11 (điều chỉnh bằng HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M) trên máy đo pH PHM210 với nhiệt độ khảo sát: 25, 40, 50 và 60 °C. Khuấy dung dịch bằng máy khuấy từ Spin Master Model No.4803-02-USA với tốc độ khuấy 800 vòng/phút trong thời gian khuấy thay đổi: 5, 10, 15, 30, 45, 75 phút. Sau đó, lọc dung dịch lấy phần nước trong để xác định lượng  $\text{F}^-$  còn lại bằng phương pháp so màu và ngoại suy trên đường chuẩn sự phụ thuộc của nồng độ ion  $\text{F}^-$  theo độ hấp thụ quang.

Độ hấp thụ quang của dung dịch chứa ion  $\text{F}^-$  được xác định bằng phương pháp so màu dựa trên phản ứng giữa  $\text{F}^-$  với phức màu Zr-SPADNS ở bước sóng 580 nm trên máy đo quang DR/2010 (hãng HACK). Khi  $\text{F}^-$  phản ứng với Zr trong thuốc thử tạo phức  $\text{ZrF}_6^{2-}$  không màu và làm giảm màu của dung dịch, do đó độ hấp thụ quang giảm.

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $\text{F}^-$  được xác định theo hai phương trình dưới đây [5]:

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

$$H = (C_0 - C_e) \cdot 100/C_0 \quad (2)$$

Hiệu suất tổng hợp ( $H_{th}$ ) được tính theo công thức sau:

$$H_{th} = (m_{\text{Mg-HAP-TN}}/m_{\text{Mg-HAP-LT}}) \times 100 \% \quad (3)$$

đạt giá trị 87,35 %.

Hiệu suất pha tạp ( $H_{pt}$ ) được tính như sau:

$$H_{pt} = (m_{\text{Mg-TN}}/m_{\text{Mg-LT}}) \times 100 \% \quad (4)$$

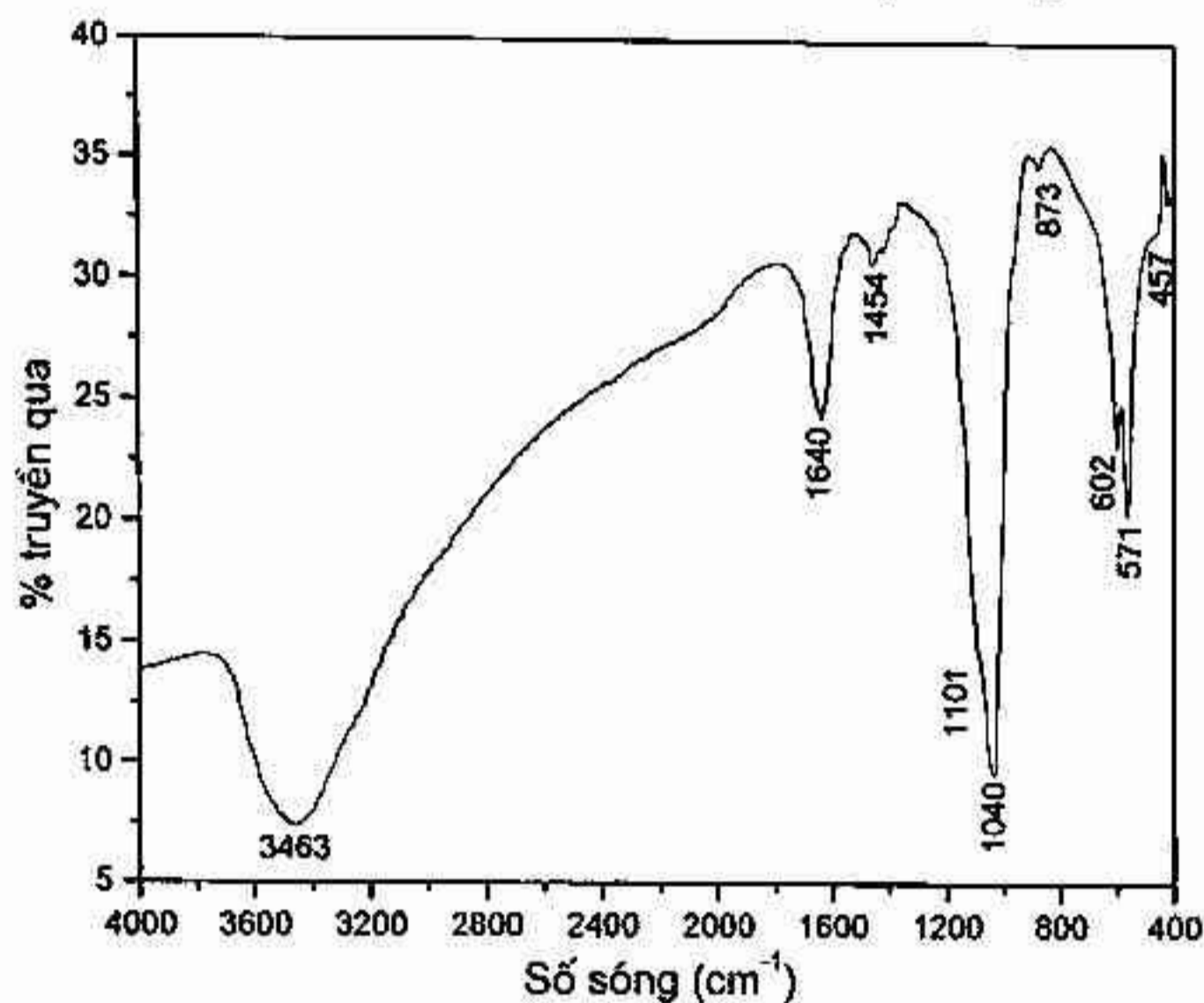
đạt giá trị 82,5 %.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu hình thái học, cấu trúc và thành phần của bột Mg-HAP

Hình 1 và Bảng 1 giới thiệu phổ FT-IR của mẫu Mg-HAP và trị số các dao động liên kết của các nhóm chức trong phân tử. Các dải hấp thụ ở 1101; 1040; 602; 571 và 457  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $\text{PO}_4^{3-}$ . Trong đó, dao động kéo dài bất đối xứng của liên kết P-O đặc trưng bởi 2 tần

số  $1101\text{ cm}^{-1}$  và  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{3b}$  và  $\nu_{3c}$ ). Dao động uốn không đối xứng của O-P-O ở  $602\text{ cm}^{-1}$  và  $571\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{4b}$  và  $\nu_{4c}$ ) [9]. Có một hấp thụ yếu ở tần số  $873\text{ cm}^{-1}$  là của nhóm  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Dải hấp thụ của  $\text{H}_2\text{O}$  tự do nằm ở khoảng tần số  $3463\text{ cm}^{-1}$  (dao động kéo dài của nhóm O-H hoặc nước hấp thụ);  $1640\text{ cm}^{-1}$  (dao động uốn của nhóm O-H [10, 11]). Dải ở khoảng tần số  $3463\text{ cm}^{-1}$  có cường độ khá lớn, chứng tỏ trong sản phẩm có chứa nhiều nước tự do, nước hấp thụ chưa bay hơi hoàn toàn. Ngoài ra, trên phổ còn có các dải hấp thụ yếu, đặc trưng cho nhóm  $\text{CO}_3^{2-}$  ở tần số  $1454\text{ cm}^{-1}$  do sự hấp phụ  $\text{CO}_2$  trong quá trình tổng hợp. Như vậy, khi pha tạp vào trong HAp, Mg không làm ảnh hưởng đến các nhóm chức đặc trưng của HAp.

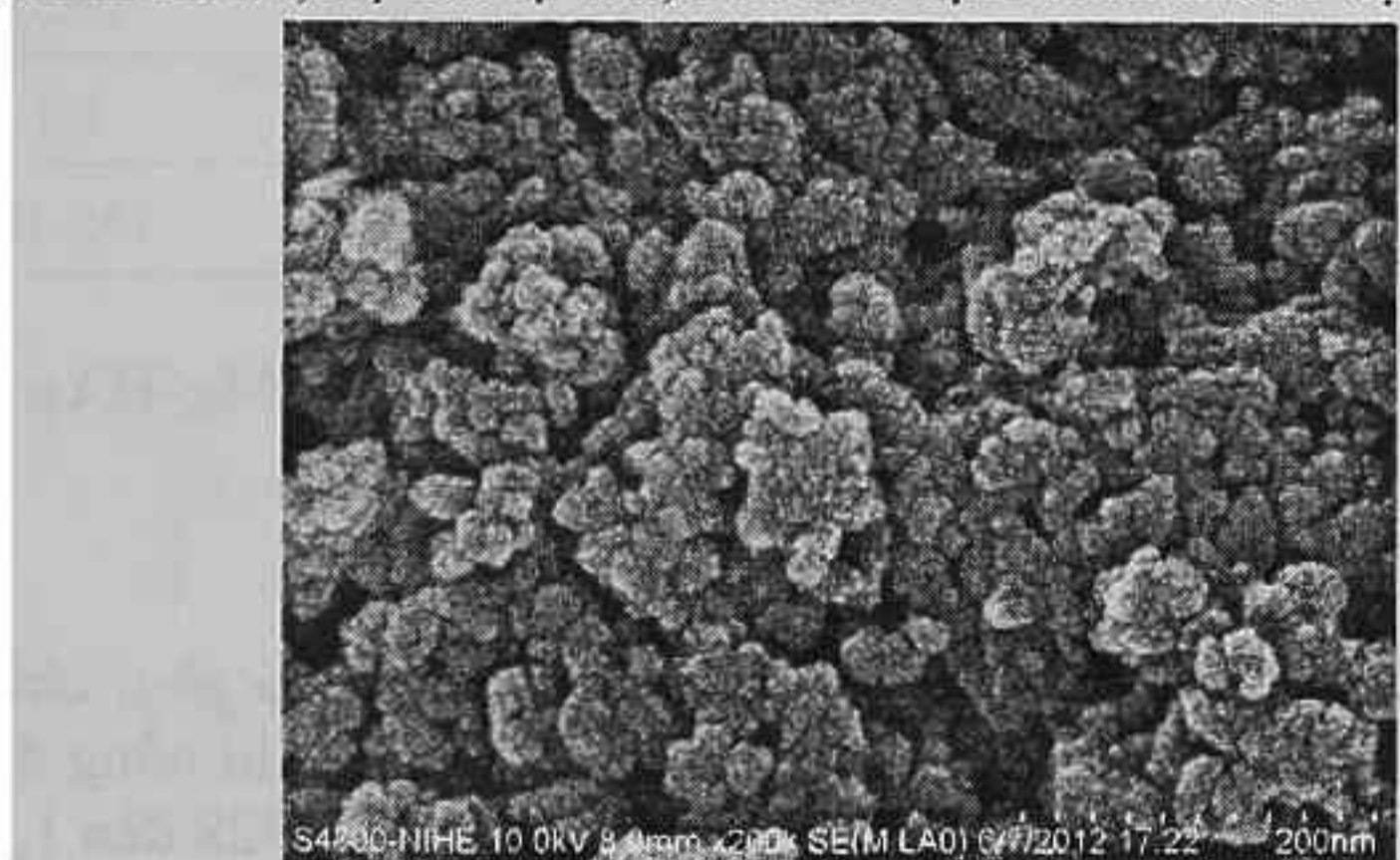


Hình 1. Phổ hồng ngoại của Mg-HAp.

**Bảng 1. Giá trị các dao động liên kết đặc trưng cho các nhóm chức của Mg-HAp.**

Các nhóm	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) HAp [12]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Mg-HAp
$\nu$ (OH) liên kết	3572	3463
$\nu_3$ ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	1087	1101
	1046	1040
$\nu_4$ ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	601	602
	571	571
$\nu_2$ ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	474	457
$\nu$ (H-O-H)	1640	1640
$\nu$ ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	1450	1454
	1420	
$\nu$ ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )	870	873

Hình 2 giới thiệu hình ảnh SEM của bột Mg-HAp. Các tinh thể Mg-HAp có dạng hình cầu, khá đồng đều về kích thước, độ kết tụ lớn, khó xác định kích thước hạt.

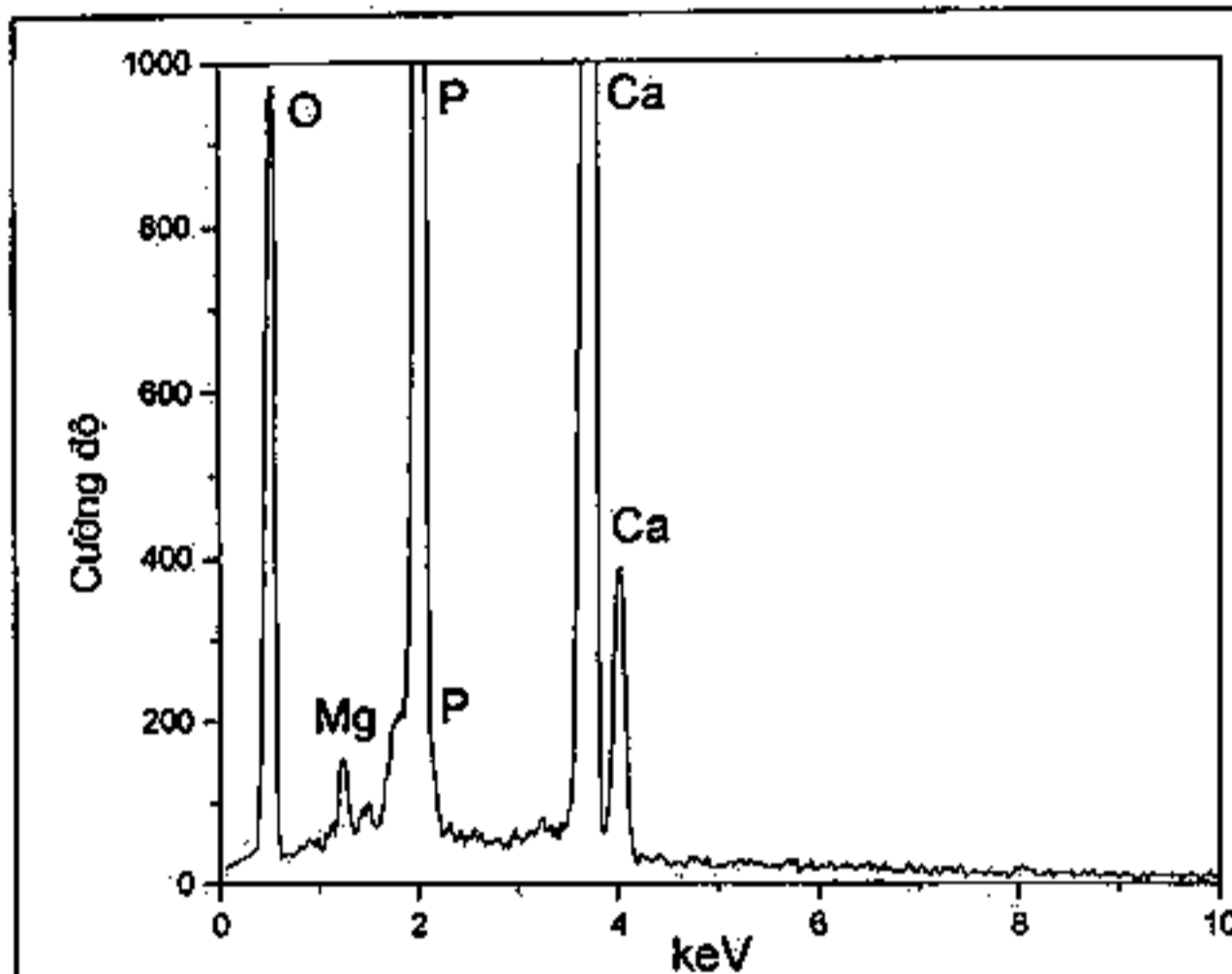


Hình 2. Hình ảnh SEM của bột Mg-HAp.

Hình 3 giới thiệu phổ EDX của bột Mg-HAp. Trên phổ quan sát thấy những vạch đặc trưng cho các nguyên tố có trong thành phần của HAp là Ca, O và P. Ngoài ra, còn có vạch của Mg, do đó có thể khẳng định là Mg đã được pha tạp vào HAp.

Từ số liệu về phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có trong các mẫu Mg-HAp (Bảng 2) có thể tính được tỉ lệ của Ca/P, (Ca+Mg)/P, Ca/P/O và (Ca+Mg)/P/O. So sánh giữa lí thuyết và thực nghiệm của tỉ lệ Ca/P/O và (Ca+Mg)/P/O cho thấy mẫu dư oxy do sự có mặt của CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> trong bột Mg-HAp. Tỉ lệ Ca/P của mẫu Mg-HAp là 1,48 nhỏ hơn so với lí thuyết (1,583). Tỉ lệ Ca/Mg là 9,5/0,4 theo thực nghiệm và 9,5/0,5 theo lí thuyết cùng với tỉ lệ (Ca+Mg)/P (1,55) nhỏ hơn so với lí thuyết (1,67), chứng tỏ Mg pha tạp vào HAp với hiệu suất nhỏ hơn 100 %.

Dựa vào công thức phân tử của Mg-HAp (Ca<sub>9,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>), có thể tính được hàm lượng Mg theo lí thuyết là 1,205 % về khối lượng, hàm lượng Mg theo thực nghiệm xác định bởi EDX là 0,99 %. Hiệu suất pha tạp được xác định bởi công thức 4 và đạt giá trị 82,5 %.



Bảng 2. Thành phần của các nguyên tố trong bột Mg-HAp và các tỉ lệ Ca/Mg, Ca/P, (Ca+Mg)/P, Ca/P/O, (Ca+Mg)/P/O theo lí thuyết (LT) và thực nghiệm (TN).

	O	Mg	P	Ca
% m	47,31	0,99	17,73	33,97
% a	66,94	0,92	12,96	19,18
Tỉ lệ Ca/Mg	LT: 9,5/0,5			
	TN: 9,5/0,4			
Tỉ lệ Ca/P	LT: 1,583			
	TN: 1,48			
Tỉ lệ (Ca+Mg)/P	LT: 1,67			
	TN: 1,55			
Tỉ lệ Ca/P/O	LT: 9,5/6/26			
	TN: 9,5/6,2/32			
Tỉ lệ (Ca+Mg)/P/O	LT: 10/6/26			
	TN: 10/6,46/33,3			

Hình 3. Phổ EDX của bột Mg-HAp tổng hợp với tỉ lệ Ca/Mg là 9,5/0,5.

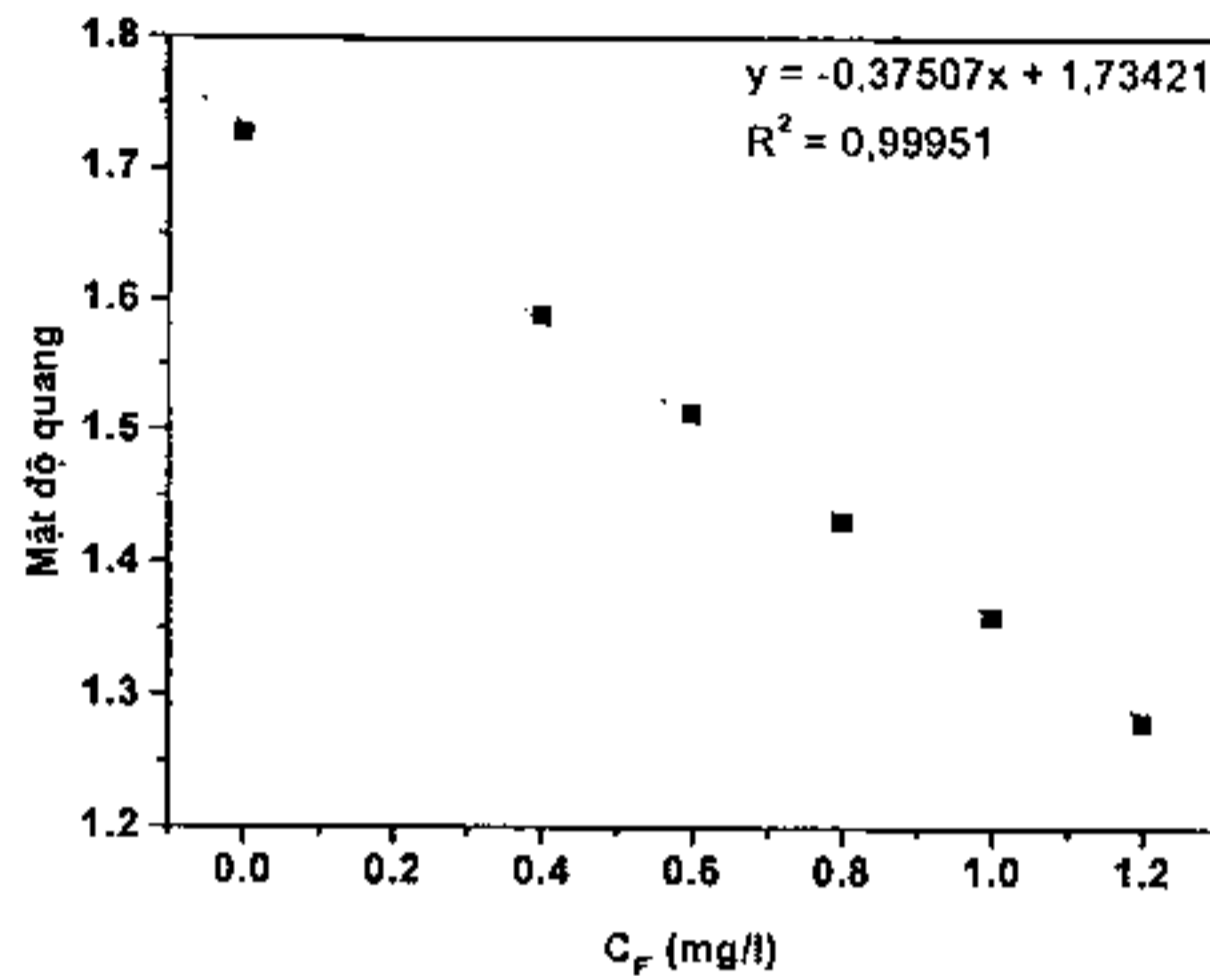
### 3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ F<sup>-</sup> của Mg-HAp

#### 3.2.1. Xây dựng đường chuẩn phân tích ion F<sup>-</sup>

Để xác định nồng độ ion F<sup>-</sup> trong dung dịch trước và sau hấp phụ, chúng tôi xây dựng đường chuẩn sự phụ thuộc của nồng độ ion F<sup>-</sup> theo mật độ quang. Khi nồng độ F<sup>-</sup> thay đổi từ 0 đến 1,2 mg/l thì độ hấp thụ quang giảm tuyến tính trong khoảng từ 1,728 đến 1,28 (Bảng 3), theo phương trình  $y = -0,37505x + 1,73421$  với hệ số tuyến tính  $R^2 = 0,99951$  (Hình 4). Trong đó, x là nồng độ F<sup>-</sup> và y là mật độ quang. Dựa vào đường chuẩn (Hình 4), có thể tính được nồng độ ion F<sup>-</sup> trong các nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ F<sup>-</sup> của Mg-HAp.

Bảng 3. Sự thay đổi mật độ quang theo nồng độ F<sup>-</sup> trong thí nghiệm xây dựng đường chuẩn.

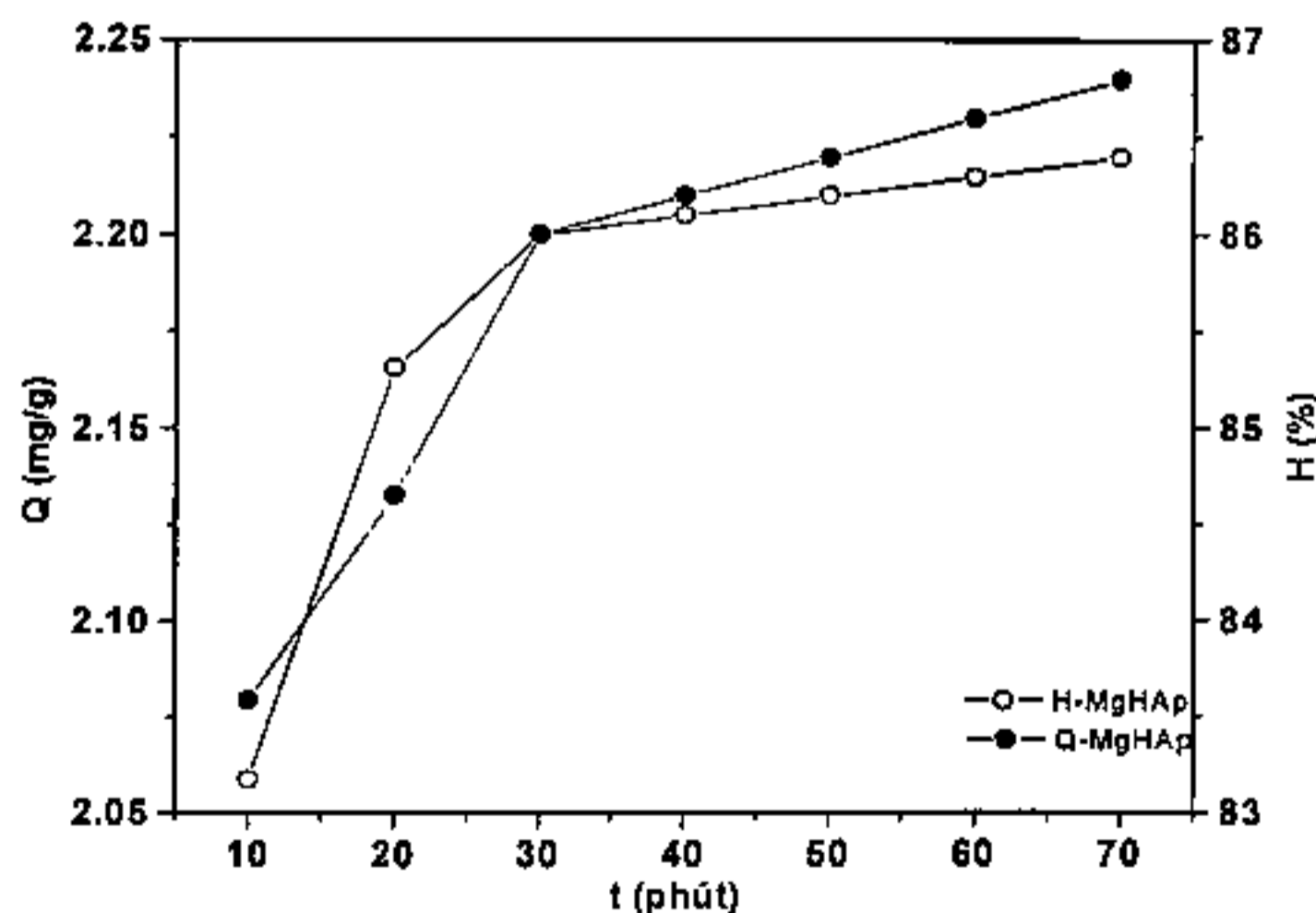
[F <sup>-</sup> ] (mg/l)	0	0,4	0,6	0,8	1	1,2
Mật độ quang	1,728	1,59	1,515	1,432	1,36	1,28



Hình 4. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ F<sup>-</sup>

### 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của 0,2 g bột Mg-HAp trong dung dịch có 20 mg F<sup>-</sup>/l theo thời gian được thể hiện trên Hình 5. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 5 đến 75 phút, dung lượng hấp phụ tăng dần ở 30 phút đầu, sau đó tăng chậm trong khoảng thời gian từ 30 đến 75 phút. Hiệu suất hấp phụ cũng có quy luật biến đổi tương tự như dung lượng, tăng dần theo thời gian, tuy nhiên sau thời gian ≥ 30 phút hiệu suất đạt giá trị ổn định khoảng 86 %. Do vậy, thời gian 30 phút được coi là thời điểm cân bằng hấp phụ và được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5. Sự biến đổi dung lượng (Q) và hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> (H) của 0,2 g Mg-HAp theo thời gian tiếp xúc.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng Mg-HAP

Khối lượng Mg-HAP có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng khối lượng Mg-HAP từ 0,1 đến 0,5 g đến Q và H được chỉ ra trên Bảng 4. Dung lượng hấp phụ giảm khoảng 3 lần và hiệu suất hấp phụ tăng khoảng 1,6 lần khi khối lượng chất hấp phụ Mg-HAP tăng lên 5 lần. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 58,51 % đến 79,57 % khi lượng Mg-HAP tăng 0,1 - 0,2 g và sau đó hiệu suất tăng chậm lại (từ 79,57 % đến 94,35 %) trong khoảng biến đổi khối lượng chất hấp phụ từ 0,2 - 0,5 g. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao, khối lượng 0,2 g Mg-HAP là tối ưu.

Bảng 4. Các thông số  $C_e$ , Q, H biến đổi theo khối lượng Mg-HAP.

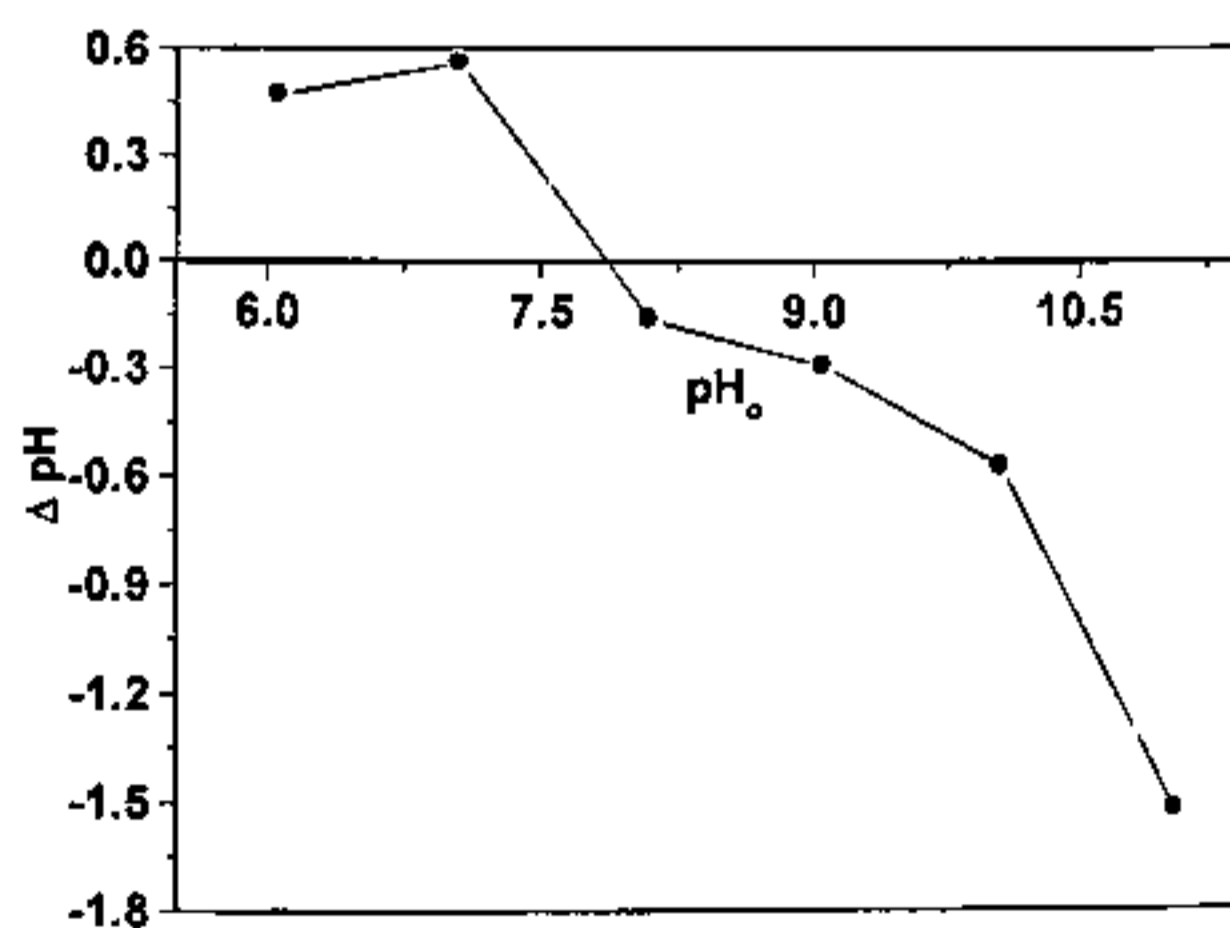
Khối lượng Mg-HAP (g)	Nồng độ $F^-$ ban đầu $C_0$ (mg/l)	Nồng độ $F^-$ còn lại $C_e$ (mg/l)	Dung lượng hấp phụ Q (mg $F^-$ /g)	Hiệu suất hấp phụ H (%)
0,1	20	8,296	2,925	58,51
0,2		4,084	1,989	79,57
0,3		3,017	1,415	84,91
0,4		2,058	1,121	89,7
0,5		1,125	0,929	94,35

### 3.2.4. Ảnh hưởng của pH

Để khảo sát ảnh hưởng pH ban đầu đến dung lượng hấp phụ  $F^-$  của bột Mg-HAP, giá trị pH đẳng điện tại đó bề mặt Mg-HAP trung hòa điện tích ( $pH_{pzc}$ ) đã được xác định. Cho 0,2 g Mg-HAP vào 25 ml dung dịch KCl 0,01 M, pH ban đầu được điều chỉnh đến các giá trị 6,07; 7,06; 8,09; 9,05; 10,05; 11,05 bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M, khuấy với tốc độ 800 vòng/phút trong 30 phút, sau đó tiến hành xác định pH của dung dịch. Từ giá trị pH trước và sau khuấy cho phép xác định độ chênh lệch pH ( $\Delta pH$ ) (Bảng 5). Dựa vào đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $\Delta pH$  theo giá trị pH ban đầu xác định được giá trị  $pH_{pzc}$  tại đó  $\Delta pH = 0$ . Ngoại suy đồ thị xác định được  $pH_{pzc}$  của Mg-HAP khoảng 7,9.

Bảng 5. Giá trị pH dung dịch KCl có chứa 0,2 g Mg-HAP trước ( $pH_0$ ) và sau khi khuấy 30 phút ( $pH_1$ ).

$pH_0$	$pH_1$	$\Delta pH$
6,07	6,54	0,47
7,06	7,62	0,56
8,09	7,93	-0,16
9,05	8,76	-0,29
10,05	9,48	-0,57
11,05	9,53	-1,52



Hình 6. Sự phụ thuộc của  $\Delta pH$  vào pH ban đầu của dung dịch KCl chứa 0,2 g Mg-HAP.

Từ giá trị  $pH_{pzc}$  thu được, chúng tôi tiến hành khảo sát dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Mg-HAp ở các pH khác nhau xung quanh 7,9 (từ 6 đến 11). Bảng 6 biểu diễn ảnh hưởng của pH ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ ion  $F^-$  của Mg-HAp. Khi tăng pH từ 6 đến 7, dung lượng hấp phụ tăng nhẹ từ 2,309 đến 2,382  $mgF^-/g$ . Nếu tiếp tục tăng pH từ 8 đến 11, dung lượng và hiệu suất hấp phụ lại giảm. Tại pH 7, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao nhất tương ứng 2,382  $mg/g$  và 95,3 %. Kết quả này được giải thích như sau: khi pH dung dịch thấp hơn  $pH_{pzc}$ , bề mặt Mg-HAp mang điện dương do sự proton hóa các nhóm hydroxyl trên bề mặt, vì vậy sẽ có lực hút với các ion  $F^-$  dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng. Khi pH lớn hơn  $pH_{pzc}$ , dung lượng hấp phụ giảm do sự de proton hóa các nhóm hydroxyl trên bề mặt Mg-HAp làm cho bề mặt tích điện âm [5]. Ở giá trị  $pH < 7$  sẽ dẫn đến lượng Mg-HAp bị hòa tan tăng [13] và do đó sẽ ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Độ pH 7 là điều kiện thích hợp để hấp phụ  $F^-$ .

Bảng 6. Các thông số  $C_e$ , Q, H biến đổi theo giá trị  $pH_0$  ban đầu.

$pH_0$	Nồng độ $F^-$ ban đầu $C_0$ (mg/l)	Nồng độ $F^-$ còn lại $C_e$ (mg/l)	Dung lượng hấp phụ Q ( $mgF^-/g$ )	Hiệu suất hấp phụ H (%)
6,0	20	1,524	2,309	92,37
7,0		0,938	2,382	95,3
8,0		3,497	2,062	82,51
9,0		4,137	1,982	79,31
10,0		6,75	1,656	66,24
11,0		8,296	1,462	58,51

### 3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Nói chung, khi nhiệt độ tăng làm tăng sự tương tác giữa ion  $F^-$  và Mg-HAp, do đó dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng theo. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình hấp phụ  $F^-$  của Mg-HAp đã được chúng tôi tiến hành khảo sát ở 4 nhiệt độ 25, 40, 50, 60 °C. Bảng 7 chỉ ra ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ của Mg-HAp.

Kết quả cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 25 đến 60 °C dung lượng hấp phụ của Mg-HAp tăng từ 1,073 đến 2,249  $mg/g$  và do đó, hiệu suất cũng tăng từ 42,92 đến 89,97 %. Để giải thích ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ, chúng tôi tiến hành xác định các giá trị nhiệt động  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  của quá trình thông qua phương trình sau [14, 15]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (7)$$

trong đó,  $K_d$  là hằng số phân bố ( $ml/g$ ),  $\Delta G^\circ$  là biến thiên năng lượng tự do,  $\Delta H^\circ$  là biến thiên entanpy,  $\Delta S^\circ$  là biến thiên entropi, T là nhiệt độ (K),  $C_0$  và  $C_e$  lần lượt là nồng độ  $F^-$  trong dung dịch trước và sau cân bằng ( $mg/l$ ), m là khối lượng chất hấp phụ (g), V là thể tích dung dịch (ml), R là hằng số khí ( $J/mol.K$ ).

$$\text{Từ (5), (6), (7) suy ra: } \ln K_d = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (8)$$

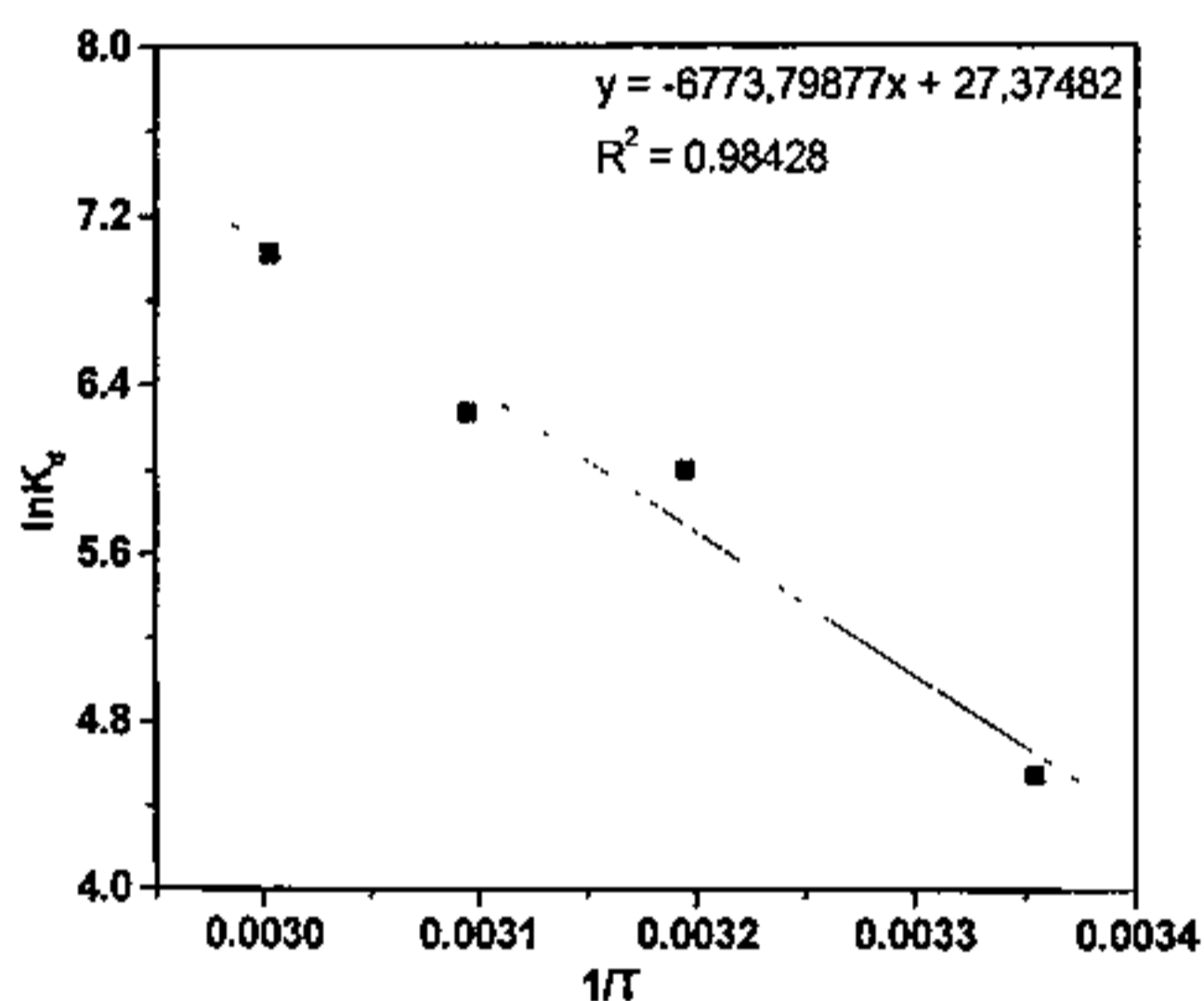
Hình 7 biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính của  $\ln K_d$  vào  $1/T$  theo phương trình

$$y = -6773,79877x + 27,37482, \text{ với } R = 8,314 \text{ J/mol.K,}$$

cho phép xác định được giá trị  $\Delta H^\circ = 56,317 \text{ kJ/mol}$  và  $\Delta S^\circ = 0,227 \text{ kJ/mol.K}$ . Bảng 8 chỉ ra các giá trị  $K_d$  và  $\Delta G^\circ$  tại các nhiệt độ khác nhau được tính theo công thức 5 và 7 với thể tích  $V = 25 \text{ ml}$  và khối lượng chất hấp phụ  $m = 0,2 \text{ g}$ .

Bảng 7. Các thông số  $C_e$ ,  $Q$ ,  $H$  biến đổi theo nhiệt độ.

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ $F^-$ ban đầu $C_0$ (mg/l)	Nồng độ $F^-$ còn lại $C_e$ (mg/l)	Dung lượng hấp phụ $Q$ (mg $F^-$ /g)	Hiệu suất hấp phụ $H$ (%)
25	20	11,415	1,073	42,92
40		4,75	1,906	76,24
50		3,844	2,019	80,77
60		2,004	2,249	89,97



Hình 7. Sự phụ thuộc của  $\ln K_d$  vào  $1/T$ .

Bảng 8. Các thông số nhiệt động của Mg-HAp ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ (°C)	$K_d$	$\Delta G^\circ$ (J)
25	94,106	-11,26
40	401,3	-15,599
50	525,31	-16,821
60	1122	-19,443

Giá trị  $\Delta H^\circ$  của quá trình hấp phụ dương, giá trị  $\Delta G^\circ$  âm và khi tăng nhiệt độ thì  $\Delta G^\circ$  giảm. Điều này chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ florua là quá trình thu nhiệt và tự diễn biến, do đó khi tăng nhiệt độ làm tăng dung lượng và hiệu suất hấp phụ.

#### 4. KẾT LUẬN

HAp pha tạp Mg (Mg-HAp) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa hóa học. Hàm lượng Mg trong Mg-HAp là 0,99 % về khối lượng, tinh thể Mg-HAp có dạng hình cầu. Bột Mg-HAp có hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> lớn nhất khoảng 89,97 % tại pH 7, thời gian phản ứng 30 phút với lượng Mg-HAp là 0,2 g. Kết quả này cho phép mở ra những ứng dụng tiềm năng của việc chế tạo Mg-HAp dạng khối xốp từ bột Mg-HAp để loại bỏ ion florua trong nước uống.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ronghai Zhu, Ranbo Yu, Jianxi Yao, Dan Mao, Chaojian Xing, Dan Wang, Removal of Cd from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Catalysis Today* **139** (2008) 94–99.
2. Wei Wei, Rong Sun, Jing Cui, Zhenggui We, Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, *Desalination* **263** (2010) 89–96.
3. G errard Eddy Jai Poinern, Malay K. Ghosh, Yan-Jing N, Touma B. Issa, Shashi Anand, Pritam Singh, Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique, *Journal of Hazardous Materials* **185** (2011) 29–37.
4. Mahamudur Islam, Prakash Chandra Mishra, Rajkishore Patel, Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Management* **91** (2010) 1883-1891.
5. Yu Wang, Ningping Chen, Wei Wei, Jing Cui, Zhenggui Wei, Enhanced adsorption of fluoride from aqueous solution onto nanosized hydroxyapatite by low-molecular-weight organic acids, *Desalination* **276** (2011) 161–168.
6. Phuong Vu Thi, Nam Pham Thi, Phuong Nguyen Thu, Hai Do Thi, Thanh Dinh Thi Mai, Defluoridation behavior of nano Zn-Hydroxyapatite synthesized by chemical precipitation method, *Vietnam Journal of Chemistry* **50** (6B) (2012) 239-244.
7. Ilaria Cacciotti, Alessandra Bianco, Mariangela Lombardi, Laura Montanaro, Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, *Journal of the European Ceramic Society* **29** (2009) 2969–2978.
8. Phạm Thị Thu Trang, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lí của nano hydroxyapatit pha tạp magie, *Tạp chí Hóa học* **51** (2C) (2013) 876-881.
9. Antonakos A., Liarokapis E., and Leventouri T., Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites, *Biomaterials* **28** (19) (2007) 3043-3054.
10. Gopi D., Indira J., and Kavitha L., A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel, *Surface and Coatings Technology* **206** (11-12) (2012) 2859-2869.
11. Falk M., The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **40** (1) (1984) 43-48.
12. Fuentes G., Hernández Y., Campos Y., López N., Rojas M. L., Pe on E., Almirall A. and Delgado J. A., Composition influence on properties of acrylic composites loaded with synthetic hydroxyapatite, *Latin American applied research*, **38** (2) (2008) 105-112.

13. Gómez-Morales J., Boix T., Fraile J., Odríguez - Clemente, Precipitation of Stoichiometric Hydroxyapatite by a continuous Method, *Cryst. Res. Technol.* **36** (2001) 15-26.
14. Nguyễn Trung Minh - Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ bauxit Bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải, *Tạp chí Các khoa học về trái đất* **33** (2) (2011) 231-237.
15. Mehmet Ulas Dural, Levent Cavas, Sergios K.Papageogiou, Fotis K. Katsaros - Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* **168** (2011) 77-85.

### ABSTRACT

#### RESEARCH ON FLOURIDE ADSORPTION OF MAGNESIUM DOPED HYDROXYAPATITE

Nguyen Thu Phuong<sup>1,\*</sup>, Vo Thi Hanh<sup>2</sup>, Do Thi Hai<sup>2</sup>, Le Thi Duyen<sup>2</sup>, Pham Thi Nam<sup>1</sup>,  
Dinh Thi Mai Thanh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,  
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Faculty of General Science,  
Hanoi University of Mining and Geology*

\*Email: [phuongvktnd@gmail.com](mailto:phuongvktnd@gmail.com)

Nano powder Mg-HAp was synthesized by precipitation method from  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  at pH 10. The results of morphologies, phase component and specific surface area showed that Mg-HAp powder exhibited spherical shape, agglomerated with nondeterminable size, and the specific surface area of 116,76  $\text{m}^2/\text{g}$ ; whereas the Mg content in HAp was 0,99 % corresponding to the doped yield of about 82,5 %. The factors which influence the  $\text{F}^-$  absorption yield and capacity of Mg-HAp such as adsorption time, Mg-HAp mass, pH values, concentration of  $\text{F}^-$  and temperature were investigated. Yield of fluoride removing achieved 89,97 % at pH 7, mass of Mg-HAp 0,2 g, temperature of 60 °C in 30 minutes.

**Keywords:** magnesium doped hydroxyapatite, adsorption fluoride, adsorption yield, adsorption capacity.