



Original Article

Preparation of the Magnetic Composite Materials Fe₃O₄/Hydroxyapatite and Its Application for Removal of 2,4-D and Chrysoidine Crystal

Han Duy Linh^{1,4}, Cao Phuong Anh¹, Cao Viet², Le Thi Hong Phong³,
Nguyen Xuan Hoan^{4,*}

¹*Vietnam - Russia Tropical Centre, 63 Nguyen Van Huyen, Hanoi, Vietnam*

²*Hung Vuong University, Phu Tho, Vietnam*

³*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

⁴*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

Received 04 August 2020

Revised 13 September 2020; Accepted 02 February 2021

Abstract: In this study, magnetite nanoparticles (IONPs), hydroxyapatite (HAp), hybrid composite of magnetite/hydroxyapatite (IONPs-HAp) were prepared by the hydrothermal method. The prepared materials were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), scanning electron microscopy (SEM/EDX), and Zeta phoremeter. The obtained results show that the Fe₃O₄ have a cubic crystal structure and have a nanoparticle's size (< 100 nm), the nano Fe₃O₄ were well dispersed with the hydroxyapatite to form the composite IONPs-HAp materials. The adsorption capacity of these materials for 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) and Chrysoidine crystal removal were also investigated in the same condition. The prepared IONPs-HAp composite materials have the ability to adsorb selectivity with 2,4-D and Chrysoidine. There results show the potential application of hybrid composite magnetite/hydroxyapatite in the field of environmental treatment.

Keywords: composite, magnetite, hydroxyapatite, 2,4-D, chrysoidine crystal.

*Corresponding author.

Email address: hoannx@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5110>

Vật liệu composite từ tính Fe₃O₄/ hydroxyapatite ứng dụng trong hấp phụ xử lý 2,4-D và Chrysoidine

Hán Duy Linh^{1,4}, Cao Phương Anh¹, Cao Việt², Lê Thị Hồng Phong³,
Nguyễn Xuân Hoàn^{4,*}

¹Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, Bộ Quốc Phòng, 63 Nguyễn Văn Huyền, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Hùng Vương, Phú Thọ, Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 04 tháng 8 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 9 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 2 năm 2021

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, các hạt nano oxit sắt từ (Fe₃O₄), hydroxyapatite (HAp) và vật liệu composite Fe₃O₄/hydroxyapatite được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt. Các vật liệu chế tạo được khảo sát đặc tính, cấu trúc, tính chất thông qua các phép đo như: phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), nhiễu xạ tia X, từ kế mẫu rung (VSM), kính hiển vi điện tử quét SEM/EDX, và đo điện thế Zeta. Kết quả đặc trưng tính chất các nano Fe₃O₄ ở dạng cấu trúc tinh thể lập phương với kích thước hạt nhỏ hơn 100 nm, được phân tán đồng đều cùng hydroxyapatite trong vật liệu composite Fe₃O₄/hydroxyapatite. Các vật liệu này tiếp đó được khảo sát khả năng hấp phụ loại bỏ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) và Chrysoidine trong môi trường nước ở cùng điều kiện. Kết quả chứng tỏ vật liệu composite có khả năng hấp phụ chọn lọc với 2,4-D và Chrysoidine, qua đó cho thấy tiềm năng ứng dụng của các vật liệu composite từ tính trong lĩnh vực xử lý môi trường.

Từ khóa: composite, oxit sắt từ, hydroxyapatite, 2,4-D, chrysoidine.

1. Mở đầu

Các vật liệu nano từ tính đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học do có khả năng ứng dụng rộng rãi ở nhiều lĩnh vực như: bột màu, pin lithium-ion, phân tách tế bào,... Trong lĩnh vực này, các hạt nano oxit sắt Fe₃O₄ (IONPs) là vật liệu từ tính được nghiên cứu, ứng dụng nhiều hơn cả. Các hạt nano oxit sắt đã được chứng minh là có độc tính thấp và tính tương thích sinh học. Do đó, nó chủ yếu được nghiên cứu trong lĩnh vực y học như là một tác nhân dẫn truyền thuốc [1,2], và

trong lĩnh vực xử lý môi trường như là một chất xúc tác quang hóa cho quá trình phân hủy của thuốc nhuộm [3], hoặc được sử dụng như một chất hấp phụ nano để loại bỏ các chất ô nhiễm kim loại, đặc biệt là trong việc loại bỏ asen [4]. Tuy nhiên, hạt nano oxit sắt cũng có những hạn chế vì nó dễ bị oxi hóa trong điều kiện môi trường, và nó không hiệu quả với các chất ô nhiễm hữu cơ. Do đó, bọc các hạt nano oxit sắt bằng vật liệu phù hợp được cho là một giải pháp hiệu quả, lớp vỏ bọc này không chỉ bảo vệ lõi từ tính mà còn cung cấp nhóm chức năng trên bề mặt hạt, từ đó nâng cao hiệu quả ứng dụng. Có nhiều công bố về vật liệu composite oxit sắt từ được ứng dụng như một chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ các chất ô nhiễm [5]. Hydroxyapatite - [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] là một

*Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoannx@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5110>

dạng canxi photphat tự nhiên ít tan trong nước được hình thành bất cứ khi nào tồn tại ion canxi và photphat trong dung dịch nước ở môi trường pH lớn hơn trung tính ($\text{pH} \geq 7$) [6]. Với cấu trúc phức tạp đã khiến hydroxyapatite trở thành một vật liệu có nhiều ứng dụng, đặc biệt với khả năng tương thích sinh học cao với mô và tế bào nên được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong lĩnh vực như y sinh [7]; và đặc biệt trong lĩnh vực xử lý, cải tạo môi trường [8]. Hydroxyapatite đã được biết đến với khả năng loại bỏ các kim loại nặng qua cơ chế trao đổi ion giữa các kim loại nặng trong môi trường nước và ion canxi trong hydroxyapatite [9]. Ngoài khả năng xử lý kim loại, hydroxyapatite cũng đã được chứng minh có khả năng làm giảm lượng chất ô nhiễm hữu cơ hòa tan khi gel hydroxyapatite được đưa vào trong mẫu nước thải [6]. Những năm gần đây, vật liệu composite của hydroxyapatite với các chất vô cơ khác dưới dạng lõi/vỏ đang thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học. Đã có một số công bố về vật liệu composite của hydroxyapatite được sử dụng như một chất hấp phụ hoặc kết hợp tạo vật liệu xúc tác quang hóa ứng dụng vào lĩnh vực xử lý môi trường [10]. Tuy có nhiều đặc tính ưu việt, hydroxyapatite cũng có hạn chế do gặp khó khăn trong quá trình tách ra khỏi môi trường nền sau khi xử lý. Với những ưu điểm nổi bật của nano Fe_3O_4 và các tính chất đặc biệt của hydroxyapatite, sự kết hợp giữa hai vật liệu này sẽ tạo nên vật liệu composite từ tính có đặc tính vượt trội đồng thời khắc phục được các hạn chế của các vật liệu ban đầu. Do đó, mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp các nano oxit sắt từ, hydroxyapatite và vật liệu composite giữa hydroxyapatite và nano oxit sắt từ sử dụng kỹ thuật tổng hợp thủy nhiệt. Khảo sát các đặc tính, tính chất của các vật liệu sau khi tổng hợp, cuối cùng đánh giá khả năng xử lý của các vật liệu với các tác nhân ô nhiễm môi trường lựa chọn là 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) và phẩm màu cơ bản, Chrysoidine.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

Sắt (III) clorua (FeCl_3 , Fisher), sắt (II) sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck), kali hydroxit (KOH, Merck), amoni dihydro photphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Trung Quốc), canxi nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ($\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, Merck), Chrysoidine (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo nano oxit sắt từ

Các hạt nano oxit sắt từ (IONPs) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình tối ưu [1,11] trong phòng thí nghiệm như sau: hỗn hợp của FeCl_3 và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan vào 100 mL nước cất. Sau đó, dung dịch KOH được thêm vào trong điều kiện khuấy liên tục ($\text{pH} \sim 12$). Hỗn hợp này tiếp đó, được chuyển vào bình thủy nhiệt lõi bằng Teflon, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở $150^\circ\text{C}/7$ giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được lọc loại bỏ ion, sấy ở $80^\circ\text{C}/12$ giờ.

2.3. Chế tạo hydroxyapatite

Hydroxyapatite được điều chế với điều kiện tương tự như các nano oxit sắt từ bằng quy trình thủy nhiệt như sau: dung dịch $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ được thêm từ từ vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, khuấy đều liên tục ở nhiệt độ phòng. pH hỗn hợp được điều chỉnh bằng dung dịch KOH đến $\text{pH} \sim 12$. Chuyển hỗn hợp phản ứng vào bình thủy nhiệt lõi bằng Teflon, tiến hành phản ứng ở $150^\circ\text{C}/7$ giờ. Sản phẩm sau phản ứng được lọc loại bỏ ion, và sấy ở $80^\circ\text{C}/12$ giờ.

2.4. Chế tạo composite IONPs/hydroxyapatite

Vật liệu composite IONPs/hydroxyapatite được chế tạo theo quy trình sau: các hạt nano oxit sắt từ (10 % khối lượng so với composite) được phân tán trong dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nhờ thiết bị siêu âm. Dung dịch $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và KOH được thêm tiếp vào hỗn hợp đến $\text{pH} \sim 12$. Sau đó, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở cùng điều kiện chế tạo hydroxyapatite (mục 2.3).

2.5. Các phương pháp khảo sát đặc tính vật liệu

Các vật liệu được đo nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8 Advance X-ray với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $2\theta/\text{steps} = 0,03^\circ/\text{step}$). Đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier trên

thiết bị FTIR Jasco-6300 (khoảng đo từ 4000-400 cm^{-1}). Hình thái bề mặt hạt vật liệu và thành phần nguyên tố được phân tích trên thiết bị chụp SEM/EDX (Hitachi-4800 và NanoSEM). Điện thế Zeta của các hạt vật liệu được xác định trên thiết bị đo Zeta phoremeter IV (CAD instrumen-tation) trong các điều kiện sau: nhiệt độ phòng, pH = 5,5; trong dung dịch KCl 10^{-3} M. Tính chất từ tính của vật liệu được đặc trưng bởi độ từ hóa bão hòa trên hệ thiết bị từ kế mẫu rung (VSM).

2.6. Khảo sát khả năng hấp phụ, xử lý 2,4-D

Một lượng 0,100 g vật liệu hấp phụ được phân tán đều với 100 mL dung dịch 2,4-D đã biết trước nồng độ trong bể rung siêu âm 5 phút, lắc đều trên máy lắc với tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút. Để nghiên cứu các đường hấp phụ đẳng nhiệt, các thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 12 giờ, tại nhiệt độ phòng. Các hạt vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng li tâm. Nồng độ 2,4-D còn lại trong dung dịch được xác định trên thiết bị sắc ký lỏng khối phổ 3 lần từ cực (Agilent 6430 TripleQuad LC/MS). Tiến hành các thí nghiệm với nồng độ 2,4-D lần lượt: 10; 15; 20; 25; 40 và 60 mg/L.

2.7. Khảo sát khả năng hấp phụ, xử lý Chrysoidine

Một lượng 0,100 g vật liệu hấp phụ được phân tán đều với 60 mL dung dịch Chrysoidine có nồng độ 400 mg/L trong bể rung siêu âm - trong 5 phút, sau đó lắc đều trên máy lắc với tốc độ 300 vòng/phút - trong 30 phút. Để yên trong 12 tiếng tại nhiệt độ phòng. Các hạt vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng li tâm. Nồng độ Chrysoidine còn lại trong dung dịch được xác định trên thiết bị quang phổ UV-Vis (Thermo Scientific - Genesys 10S), tại bước sóng cực đại $\lambda = 450$ nm.

2.8. Tính toán kết quả

Dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với 2,4-D và Chrysoidine được tính toán theo công thức:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (1)$$

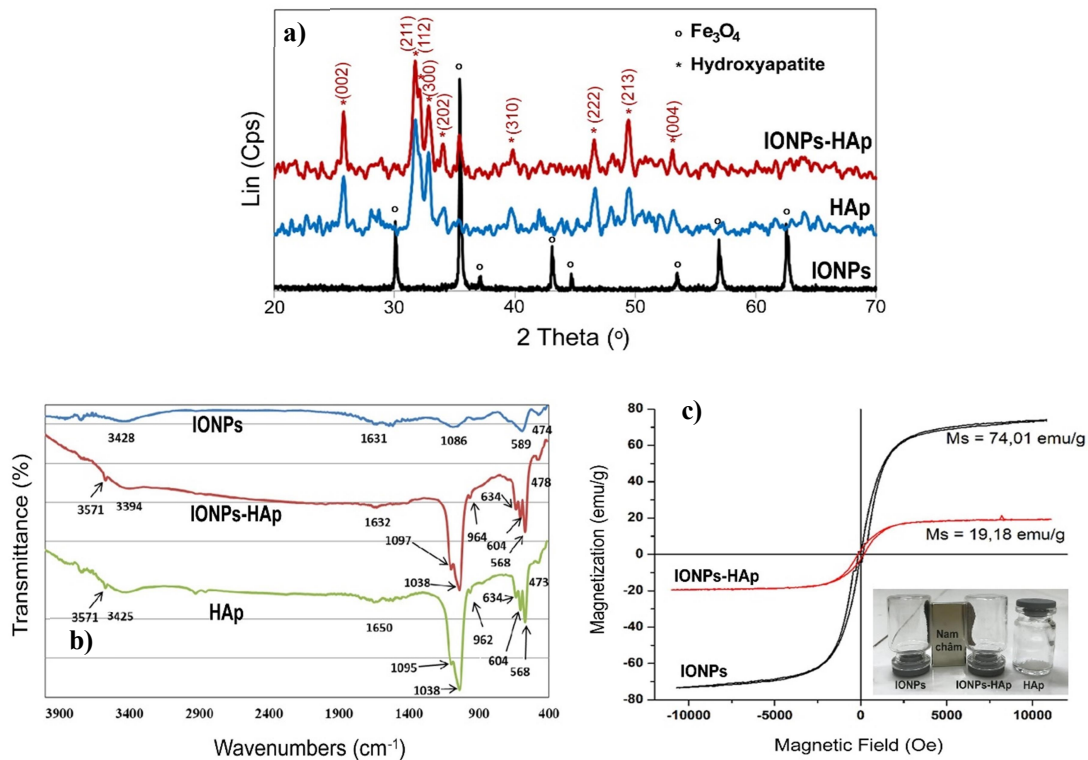
Trong đó: C_0 (mg/L) và C_t (mg/L) tương ứng lần lượt là nồng độ ban đầu và sau khi bị hấp phụ của 2,4-D và Chrysoidine, W (g) là lượng vật liệu hấp phụ đã sử dụng, và V (L) là thể tích của dung dịch mẫu thí nghiệm.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát đặc trưng tính chất của vật liệu chế tạo

Cấu trúc và thành phần pha của oxit sắt từ (IONPs), hydroxyapatite (HAp), và vật liệu nano composite oxit sắt từ/hydroxyapatite (IONPs-HAp) được đánh giá từ kết quả chụp nhiễu xạ tia X, trình bày trên Hình 1a.

Giản đồ nhiễu xạ tia X đã chứng tỏ vật liệu oxit sắt từ chế tạo chủ yếu thuộc pha tinh thể Fe_3O_4 , đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 30,1^\circ; 35,5^\circ; 43,1^\circ; 53,1^\circ; 57,1^\circ$ và $62,5^\circ$; tương ứng với mặt phản xạ lần lượt: (220), (311), (400), (422), (511) và (440) [1-3,11]. Trên giản đồ nhiễu xạ của hydroxyapatite, các pic nhiễu xạ tại $2\theta = 25,9^\circ; 31,8^\circ; 32,2^\circ; 32,9^\circ; 34,1^\circ; 39,7^\circ; 46,8^\circ; 49,7^\circ$ và $53,1^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ lần lượt: (002), (211), (112), (300), (202), (310), (222), (213) và (004) đặc trưng của hydroxyapatite [7-9,12]. Với vật liệu composite Fe_3O_4 / hydroxyapatite, các pic nhiễu xạ đặc trưng của hydroxyapatite dễ dàng quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ, pha tinh thể của Fe_3O_4 tìm thấy rõ nét tại pic nhiễu xạ $2\theta = 35,5^\circ$, được giải thích do sự xen phủ các đỉnh nhiễu xạ với HAp, và tỉ lệ của oxit Fe_3O_4 trong vật liệu composite chỉ chiếm 10% về khối lượng. Phổ hồng ngoại của hạt nano oxit sắt từ, hydroxyapatite và composite oxit sắt từ/hydroxyapatite được so sánh trên Hình 1b. Trên phổ hồng ngoại của oxit sắt từ, băng sóng hấp thụ mạnh tại 589 và 474 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết Fe-O trong Fe_3O_4 [13]. Đối với phổ hồng ngoại của hydroxyapatite, các băng sóng hấp thụ ở 473, 568, 604, 962, 1038 và 1095 cm^{-1} là các dao động của nhóm PO_4^{3-} trong cấu trúc hydroxyapatite [12]. Ngoài ra, số sóng đặc trưng của nhóm hydroxyl (OH) còn được quan sát thấy tại vị trí 3571 và 634 cm^{-1} [14].



Hình 1. Các đặc trưng của vật liệu IONPs, HAp và IONPs-HAp: a) Giản đồ nhiễu xạ tia X; b) Phổ hồng ngoại; c) Đường cong từ trễ của vật liệu IONPs và IONPs-HAp (hình nhỏ - vật liệu tương tác với từ trường ngoài).

Phổ hồng ngoại của vật liệu composite gần như tương tự phổ hồng ngoại của hydroxyapatite do các dải số sóng đặc trưng của oxit sắt từ và hydroxyapatite gần nhau, dẫn đến hiện tượng trùng, chập băng sóng - do vật liệu composite có thành phần chủ yếu là hydroxyapatite.

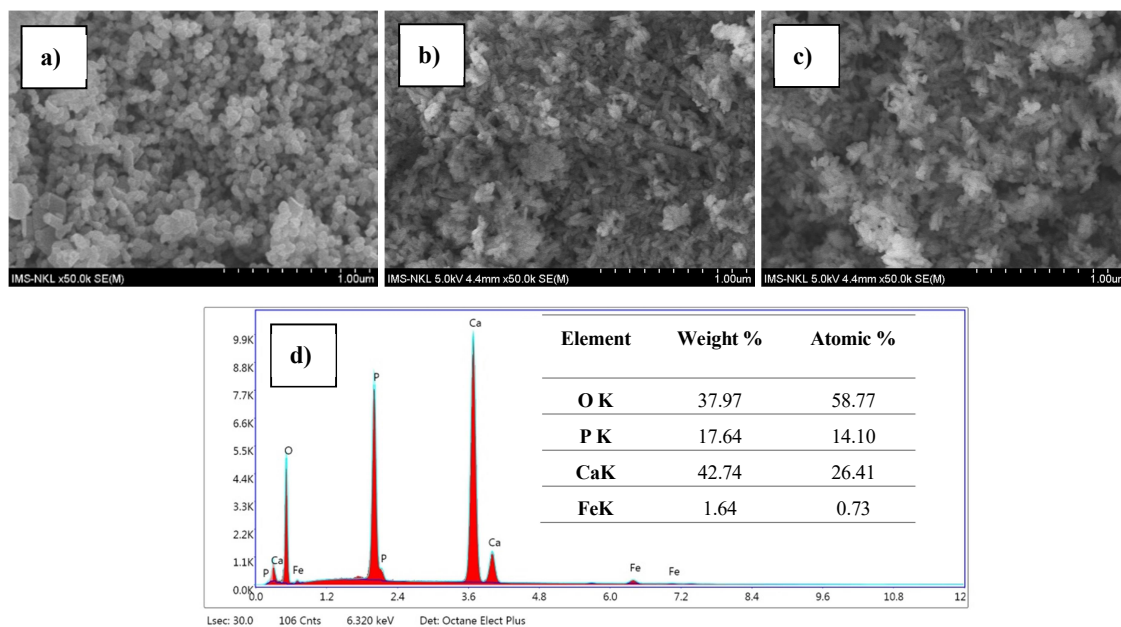
Tính chất từ của IONPs và IONPs-HAp được đo tại nhiệt độ phòng. Đường cong từ trễ của IONPs và IONPs-HAp được biểu diễn trên Hình 1c. IONPs có từ độ bão hòa $M_s = 74,01$ emu/g, kết quả này tương đồng với công bố của D. Morillo [4] và W. Wu [15]. Từ độ bão hòa của IONPs-HAp giảm xuống bằng 19,18 emu/g, do sự có mặt của hydroxyapatite đã bao bọc các hạt IONPs trong vật liệu composite. Tuy nhiên, IONPs-HAp vẫn có khả năng tách ra khỏi nền mẫu một cách nhanh chóng thông qua một nam châm bên ngoài (Hình 1c-nhỏ), nên có

thể ứng dụng thu hồi nhanh vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường. Điện thế bề mặt trung bình của hạt nano oxit sắt từ, hydroxyapatite và vật liệu composite IONPs-HAp xác định từ phép đo điện thế Zeta lần lượt là: -36,61; -31,65; -28,51 mV, nên có khả năng phân tán và ổn định tốt trong môi trường phân tán.

Hình 2 là ảnh chụp SEM của vật liệu chế tạo ở độ phân giải cao, kèm theo phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (đối với mẫu composite IONPs-HAp). Có thể quan sát thấy các hạt Fe_3O_4 với kích thước ~ 100 nm, hình dạng hạt gần cầu, và khá đồng nhất. Trong khi đó, vật liệu HAp tạo thành các hạt với xu hướng dạng hình que, có kích thước chiều dài > 150 nm. Hình thái và kích thước hạt của vật liệu composite IONPs-HAp không có sự khác biệt so với vật liệu HAp (Hình 2c). Có thể giả định theo quy trình chế

tạo vật liệu nêu trên, các hạt nano Fe_3O_4 được phân tán đồng đều và lần lượt được bao bọc bởi các hydroxyapatite, là cơ sở minh chứng cho kết quả đặc trưng từ tính của vật liệu đã chỉ ra

trên Hình 1c, và phù hợp với kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng EDX trên Hình 2d, với sự xuất hiện của các nguyên tố Ca, P, Fe trên hình ảnh phổ.



Hình 2. Ảnh chụp SEM của a) IONPs, b) HAp, c) composite IONPs-HAp; và d) phổ EDX phân tích thành phần nguyên tố composite IONPs-HAp.

3.2. Khả năng hấp phụ - xử lý 2,4-D và Chrysoidine

Hình 3a là sắc đồ phân tích 2,4-D trên thiết bị sắc ký lỏng khối phổ và đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa nồng độ đầu của 2,4-D và dung lượng hấp phụ của các vật liệu khảo sát đối với 2,4-D (Hình 3b).

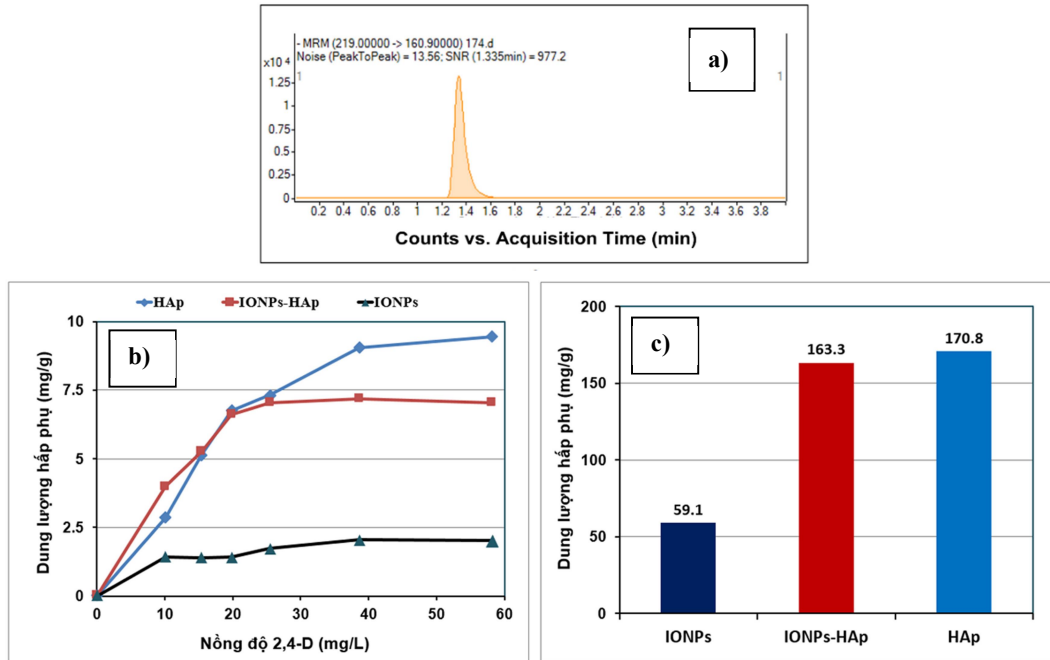
Dung lượng hấp phụ của nano oxit sắt từ đối với 2,4-D tăng theo chiều tăng nồng độ 2,4-D và đạt cực đại ở khoảng 2,4 mg/g. Với vật liệu hydroxyapatite và vật liệu composite IONPs-HAp, dung lượng hấp phụ tăng nhanh theo chiều tăng nồng độ 2,4-D, và sau đó tăng

chậm khi nồng độ đầu của 2,4-D đạt khoảng 40 mg/L.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được sử dụng để xác định một cách gần đúng dung lượng hấp phụ cực đại của 2,4-D trên các vật liệu khảo sát. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$C_e/q_e = 1 / (K_L q_{\max}) + C_e/q_{\max} \quad (2)$$

Trong đó : C_e , K_L và q_e lần lượt là : nồng độ dung dịch 2,4-D tại thời điểm cân bằng; hằng số Langmuir (L/mg) và dung lượng hấp phụ của vật liệu tại cân bằng hấp phụ.



Hình 3. a) Sắc ký đồ phân tích 2,4-D trên thiết bị LC/MS/MS; b) Đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa nồng độ 2,4-D và dung lượng hấp phụ; c) Đồ thị biểu thị dung lượng hấp phụ Chrysoidine của các vật liệu thử nghiệm.

Dựa trên các kết quả thí nghiệm hấp phụ 2,4-D; các giá trị q_c và C_c được đưa vào tính trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các giá trị tính toán được tóm tắt tại Bảng 1.

Bảng 1. Hằng số hấp phụ và hệ số tuyến tính được tính toán theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của 2,4-D trên các vật liệu khảo sát.

Vật liệu	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
IONPs	2,35	0,120	0,9789
Hydroxyapatite (HAp)	13,19	0,058	0,9085
IONPs-HAp	7,66	0,290	0,9907

Từ các hệ số tương quan thu được ($R^2 > 0,9$), cho thấy sự hấp phụ 2,4-D lên bề mặt vật liệu phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Từ đồ thị biểu diễn kết quả hấp phụ 2,4-D (Hình 3b) và Chrysoidine (Hình 3c) nhận

thấy: dung lượng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ đối với Chrysoidine tốt hơn hẳn so với 2,4-D. Khả năng hấp phụ đối với Chrysoidine của hydroxyapatite ($q_c = 170,8$ mg/g), vật liệu composite IONPs-HAp ($q_c = 163,3$ mg/g), cao hơn đáng kể so với vật liệu nano oxit sắt từ ($q_c = 59,1$ mg/g).

Có thể giải thích sự khác biệt về khả năng hấp phụ của các vật liệu trên bởi một số nguyên nhân chính sau: *i*) - vật liệu hydroxyapatite và composite chế tạo thuộc loại vật liệu có cấu trúc lỗ xốp [12,16], nên làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu khi so sánh với vật liệu nano Fe_3O_4 ; *ii*) - quá trình hấp phụ 2,4-D và Chrysoidine dựa trên các tương tác giữa các nhóm chức có trong 2,4-D, Chrysoidine và các nhóm hydroxyl/phosphat trên bề mặt vật liệu [6,14]; *iii*) - sự khác biệt về số lượng các nhóm chức trên bề mặt vật liệu. Kết quả bước đầu trong nghiên cứu này cho thấy ứng dụng tiềm năng của hydroxyapatite và vật liệu composite IONPs-HAp trong việc phát triển vật liệu hấp

phụ hiệu quả với chi phí thấp trong lĩnh vực xử lý môi trường.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các hạt nano oxit sắt từ, hydroxyapatite và vật liệu composite oxit sắt từ/hydroxyapatite đã được điều chế thành công bằng kỹ thuật tổng hợp thủy nhiệt. Kết quả phân tích thành phần pha, cấu trúc cho thấy các hạt nano oxit sắt từ có hình thái đồng nhất, kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm, có điện thế bề mặt âm lớn, phân tán tốt trong vật liệu composite với hydroxyapatite. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu với việc loại bỏ 2,4-D và Chrysoidine trong nước, kết quả chỉ ra rằng hiệu quả hấp phụ của hydroxyapatite và vật liệu composite IONPs-HAp tốt hơn so với hạt nano oxit sắt từ ban đầu. Trong trường hợp với 2,4-D, các số liệu thí nghiệm thu được phù hợp với mô hình lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ 2,4-D cực đại lần lượt: 13,2 mg/g và 7,7 mg/g đối với hydroxyapatite và vật liệu composite IONPs-HAp.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin trân trọng gửi lời cảm ơn tới Phân viện Hóa-Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga đã hỗ trợ để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Balaita, J.F. Chailan, X.H. Nguyen, S. Bacaíta, M. Popa, Hybrid chitosan-gelatine magnetic polymer particles for drug release, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 16(11-12) (2014) 1463-1471.
- [2] S.F. Hasany, A. Rehman, R. Jose, I. Ahmed, Iron oxide magnetic nanoparticles: A short review, *AIP Conf. Proc.* 1502(1) (2012) 298-321. <https://doi.org/10.1063/1.4769153>.
- [3] S. Bishnoi, A. Kumar, R. Selvaraj, Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using inedible *Cynometra ramiflora* fruit extract waste and their photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Mater. Res. Bull.* 97 (2018) 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.040>.
- [4] D. Morillo, G. Pérez, M. Valiente, Efficient arsenic(V) and arsenic(III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *J. Colloid. Interface. Sci.* 453 (2015) 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.048>.
- [5] N.B. Ngoc, H.T.D. Quy, N.T.N. Uyen, Preparation of magnetic nanocomposite materials based on chitosan/Fe₃O₄, *Science and Technology Development Journal* 20(4) (2017) 157-162 (*in Vietnamese*).
- [6] N. Oubagha, W. Lemlikchi, P. Sharrock, M. Fiallo, M. O. Mecherri, Hydroxyapatite precipitation with hydron blue dye, *J. Environ. Manage.* 203(1) (2017) 807-810. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.039>.
- [7] D.C. Manatunga, R.M. Silva, K.M.N. Silva, N. Silva, S. Bhandari, Y.K.Yap, N.P. Costha, pH responsive controlled release of anti-cancer hydrophobic drugs from sodium alginate and hydroxyapatite bi-coated iron oxide nanoparticles, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 117 (2017) 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2017.03.014>.
- [8] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, X. Xu, Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *J. Hazard. Mater.* 161(1) (2009) 231-240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.076>.
- [9] H. Yang, S. Masse, H. Zhang, C. Héлары, L. Li, T. Coradin, Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals, *J. Colloid. Interface. Sci.* 417 (2014) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.031>.
- [10] Y. Wang, L. Hu, G. Zhang, T. Yan, L. Yan, Q. Wei, B. Du, Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes, *J. Colloid. Interface. Sci.* 494 (2017) 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.105>.
- [11] T.A. Truc, N.X. Hoan, D.T. Bach, T.T. Thuy, K. Ramadass, C.I. Sathish, N.T. Chinh, N.D. Trinh, T. Hoang, Hydrothermal synthesis of cobalt doped magnetite nanoparticles for corrosion protection of epoxy coated reinforced steel, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20(6) (2020) 3519-3526. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17413>.
- [12] T.Q. Tran, D. Pham Minh, T.S. Phan, Q.N. Pham, H. Nguyen Xuan, Dry reforming of methane over calcium-deficient hydroxyapatite supported cobalt and nickel catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 228(31) (2020) 115975. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115975>.

- [13] A.L. Andrade, D.M. Souza, M.C. Pereira, J.D. Fabris, R.Z. Domingues, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach, *Cerâmica*. 55 (2009) 420-424. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000400013>.
- [14] Y. Guesmi, H. Agougui, R. Lafi, M. Jabli, A. Hafiane, Synthesis of hydroxyapatite-sodium alginate via a co-precipitation technique for efficient adsorption of methylene blue dye, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 912-920. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.113>.
- [15] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16(2) (2015) 23501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.
- [16] S. Manisha, M. Amit, M. Akansha, C. Diptiman, B. Soumen, Effect of surfactants on the structure and adsorption efficiency of hydroxyapatite nanorods, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18(1) (2018) 623-633. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13948>.