

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TRAO ĐỔI ION GIỮA MÀNG HYDROXYAPATIT VÀ DUNG DỊCH BẠC NITRAT

Đỗ Thị Hải^{1*}, Võ Thị Hạnh¹, Lê Thị Duyên¹, Phạm Thị Năm³, Đinh Thị Mai Thanh⁴

Tóm tắt: Động học và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trao đổi ion giữa màng hydroxyapatit và dung dịch bạc nitrat như nồng độ ban đầu của bạc nitrat và thời gian tiếp xúc đã được nghiên cứu. Với nồng độ ban đầu AgNO_3 0,001 M, quá trình trao đổi ion đạt tới xu hướng cân bằng sau thời gian 10 phút. Động học của quá trình trao đổi ion tuân theo phương trình động học giả bậc 2 với hằng số tốc độ phản ứng là 1,418 g/mmol.phút.

Từ khóa: Trao đổi ion; Hydroxyapatit; Màng hydroxyapatite pha tạp bạc.

1. MỞ ĐẦU

Thép không gỉ 316L (TKG316L) có khả năng chống ăn mòn và tương thích sinh học cao trong môi trường sinh lý nên được sử dụng trong ngành phẫu thuật chỉnh hình và nha khoa. Tuy nhiên, một số trường hợp khi cấy ghép vào cơ thể, các mô tế bào không thể phát triển trên nền TKG316L [1]. Do đó, các nhà khoa học đã nghiên cứu phủ lên nền thép không gỉ màng hydroxyapatit.

Hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) là thành phần chính trong xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú. HAp tổng hợp có cấu trúc và hoạt tính sinh học tương tự HAp tự nhiên nên được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực y sinh [2]. Màng HAp được phủ lên kim loại và hợp kim dùng trong y sinh để kích thích độ bám dính và sự kết nối mạnh mẽ giữa xương vật chủ và vật liệu cấy ghép [3].

Ngoài ra, để tăng khả năng kháng khuẩn cho màng HAp, các nhà khoa học đã nghiên cứu pha tạp vào màng ion Ag^+ có hoạt động kháng khuẩn phổ rộng chống lại vi khuẩn, nấm, động vật nguyên sinh và virus [4-6]. Ion bạc được pha tạp vào màng HAp bằng nhiều phương pháp như phún xạ magnetron [7, 8], plasma [9] và trao đổi ion [10]... Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu pha tạp bạc vào màng HAp bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng HAp với dung dịch AgNO_3 . Động học và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trao đổi ion như nồng độ ban đầu của dung dịch AgNO_3 và thời gian tiếp xúc được nghiên cứu.

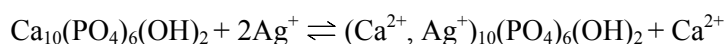
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp điện hóa màng HAp trên nền thép không gỉ 316L

Màng HAp được tổng hợp trên nền thép không gỉ 316L bằng phương pháp quét thế catot ở khoảng quét thế $0 \div -1,7$ V/SCE; nhiệt độ: 50°C , 5 lần quét với tốc độ quét 5 mV/s trong dung dịch chứa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 3×10^{-2} M + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $1,8 \times 10^{-2}$ M + NaNO_3 6×10^{-2} M.

2.2. Quá trình trao đổi ion của màng HAp với dung dịch AgNO_3

Quá trình trao đổi ion được thực hiện bằng cách ngâm vật liệu TKG316L phủ màng HAp (HAp/TKG316L) có khối lượng 2,45 mg được ngâm trong 4 mL dung dịch chứa muối $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ [10] ở nhiệt độ phòng theo phương trình phản ứng:



Dung dịch $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ được khảo sát ở các nồng độ: 0,001; 0,002; 0,005; và 0,01 mol/L. Thời gian ngâm được khảo sát: 2,5; 5; 10; 20; 30 và 60 phút. Sau đó, vật liệu được lấy ra, rửa sạch bằng nước cất và để khô trong không khí. Phần dung dịch còn lại sau khi ngâm dùng để xác định nồng độ Ag^+ còn lại bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS), từ đó xác định dung lượng trao đổi ion theo phương trình 1:

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \cdot 10^3 \quad (1)$$

Trong đó, q là dung lượng trao đổi ion (mmol/g), C_0 là nồng độ ban đầu của Ag^+ (mol/L), C là nồng độ Ag^+ còn lại sau khi ngâm (mol/L), V là thể tích dung dịch (L), m là khối lượng màng HAp (g).

Động học của quá trình trao đổi ion Ag^+ được xác định theo hai mô hình động học: giả bậc 1 (phương trình 2) và giả bậc hai (phương trình 3) [11]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} \cdot t + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (3)$$

Trong đó: q_e và q_t lần lượt là dung lượng trao đổi ion ở trạng thái cân bằng và ở thời điểm t (mg/g), k_1 , k_2 - hằng số tốc độ của phản ứng giả bậc 1 (phút⁻¹) và giả bậc 2 (g/mmol.phút).

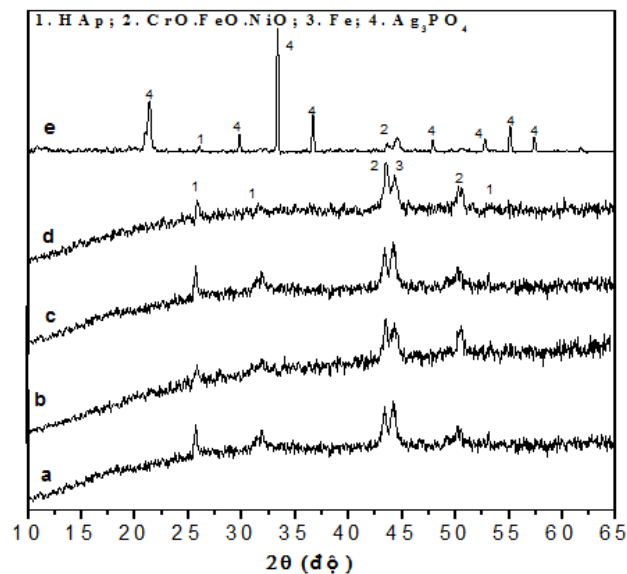
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Ag^+

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của Ag^+ đến dung lượng trao đổi ion thể hiện trên bảng 1. Nồng độ Ag^+ trong dung dịch tăng từ 0,001 M ÷ 0,01 M thì dung lượng trao đổi ion tăng liên tục từ 0,259 đến 2,470 mmol/g (bảng 1).

Bảng 1. Dung lượng trao đổi ion giữa màng HAp với ion Ag^+ ở các nồng độ khác nhau.

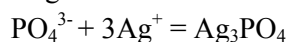
Nồng độ Ag^+	0,001	0,002	0,005	0,01
q (mmol/g)	0,259	0,374	0,569	2,470



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu màng HAp ban đầu (a) và các mẫu thu được sau khi trao đổi ion giữa màng HAp với dung dịch: Ag^+ có nồng độ 0,001 M (b); 0,002 M (c); 0,005 M (d); 0,01 M (e).

Để lựa chọn nồng độ thích hợp, các mẫu thu được sau khi trao đổi ion được tiến hành ghi giản đồ nhiễu xạ tia X, kết quả thể hiện trên hình 1. Với nồng độ của Ag^+ từ 0,001 ÷ 0,005 M, tất cả các mẫu thu được đều có các pic đặc trưng cơ bản nhất của HAp ở vị trí

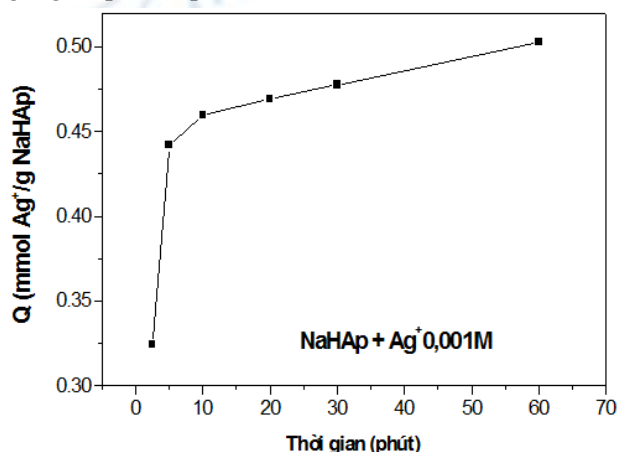
góc nhiễu xạ $2\theta \approx 26; 32^\circ$ và các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn ở vị trí $2\theta \approx 46; 54^\circ; \dots$ [12]. Ngoài ra, cũng xuất hiện pic đặc trưng cho nền TKG316L (của Fe tại $2\theta \approx 45^\circ$ và của hỗn hợp ôxít $\text{CrO} \cdot 19\text{FeO} \cdot 7\text{NiO}$ tại $2\theta \approx 44$ và 51°) [10, 13]. Với nồng độ của Ag^+ nồng độ 0,01 M, mẫu thu được ngoài pha của HAp thì chủ yếu là pha của Ag_3PO_4 đặc trưng ở vị trí $2\theta \approx 21, 30, 33, 37, 48, 52, 55, 57$ và 62° . Điều này được giải thích do nồng độ Ag^+ lớn thì tích số ion $[\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \geq T_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 8,9 \times 10^{-17}$, nên ưu tiên phản ứng tạo kết tủa Ag_3PO_4 theo phương trình phản ứng:



Do đó, trong các thí nghiệm tiếp theo, dung dịch Ag^+ có nồng độ 0,001 M được sử dụng trong quá trình trao đổi ion với màng HAp để tạo màng AgHAp.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Sự biến đổi dung lượng trao đổi ion Ag^+ của màng HAp theo thời gian được thể hiện trên hình 2. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 2,5 đến 60 phút, sau 10 phút dung lượng trao đổi ion đã có xu hướng đạt tới trạng thái cân bằng với giá trị 0,460 mmol/g, tiếp tục tăng thời gian lên đến 60 phút thì dung lượng thay đổi không đáng kể đạt 0,503 mmol/g. Do đó, thời gian được lựa chọn thực hiện quá trình trao đổi ion giữa màng HAp và ion Ag^+ để tạo màng AgHAp là 10 phút.



Hình 2. Sự biến đổi dung lượng trao đổi giữa màng HAp và ion Ag^+ 0,001M theo thời gian tiếp xúc.

3.3. Động học của quá trình trao đổi ion

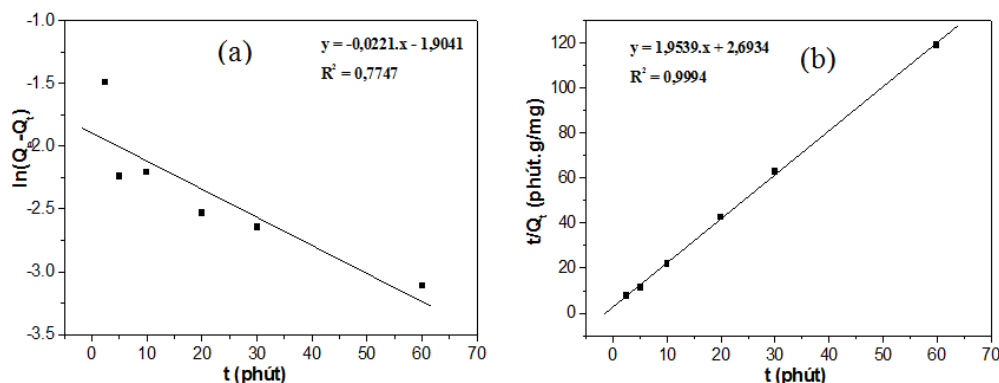
Từ kết quả nghiên cứu sự biến đổi dung lượng trao đổi giữa màng HAp và ion Ag^+ theo thời gian có thể tính được tỉ số t/Q (bảng 2) và xây dựng đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 và giả bậc 2 lần lượt được thể hiện trên hình 3a và 3b.

Bảng 2. Giá trị $\ln(q_e - q_t)$ và t/q_t biến đổi theo thời gian t .

t (phút)	2,5	5	10	20	30	60
q_t (mmol/g)	0,324	0,442	0,460	0,469	0,478	0,504
$\ln(q_e - q_t)$	-1,495	-2,242	-2,21	-2,535	-2,648	-3,114
t/q_t (phút.g/mmol)	7,712	11,309	21,759	42,629	62,811	119,057

Dựa vào đồ thị của phương trình động học của quá trình trao đổi ion theo phản ứng giả bậc 1 và giả bậc 2 có thể xác định được hằng số tốc độ của phản ứng (k) và dung lượng

trao đổi ion ở trạng thái cân bằng (q_e), kết quả chỉ ra trong bảng 3. Với phương trình động học giả bậc 1, q_e tính theo đồ thị có giá trị 0,149 mmol/g, giá trị này khác xa so với q_e từ thực nghiệm (0,508mmol/g), đồng thời hệ số hồi quy R^2 thấp (0,7747). Trong khi đó, theo phương trình động học giả bậc 2, q_e tính theo đồ thị có giá trị 0,512mmol/g (xấp xỉ với q_e thực nghiệm) và hệ số hồi quy R^2 cao (0,9994), chứng tỏ quá trình trao đổi ion giữa Ag^+ với màng HAp tuân theo phương trình động học phản ứng giả bậc hai với hằng số tốc độ phản ứng được xác định bằng 1,418g/mmol.phút.



Hình 3. Đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b).

Bảng 3. Các giá trị k và q_e tính theo phương trình động học giả bậc 1 và bậc 2.

Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			q_e thực nghiệm (mmol/g)
q_e (mmol/g)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (g/mmol.phút)	R^2	
0,149	0,0221	0,7747	0,512	1,418	0,9994	0,508

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng HAp với dung dịch $AgNO_3$ đã tổng hợp màng HAp pha tạp bạc. Các kết quả thu được cho thấy quá trình trao đổi ion chịu sự ảnh hưởng của nồng độ ban đầu $AgNO_3$ và thời gian tiếp xúc. Với nồng độ ban đầu $AgNO_3$ trong khoảng 0,001 ÷ 0,005M, màng AgHAp thu được đơn pha của HAp. Quá trình trao đổi ion đạt tới xu hướng cân bằng sau thời gian 10 phút và tuân theo phương trình động học giả bậc 2 với hằng số tốc độ phản ứng là 1,418g/mmol.phút. Với kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng phương pháp trao đổi ion để tổng hợp màng HAp pha tạp có nhiều ưu điểm hơn so với màng HAp và ứng dụng làm vật liệu y sinh chất lượng cao.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cơ sở mã số T17-37 do Trường Đại học Mở - Địa chất cấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. A. Khalil, et al, "Processing and mechanical properties of porous 316L stainless steel for biomedical applications", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17 (2007), pp. 468-473.
- [2]. A.A. Ivanov, et al, "Hydroxyapatite-Alginate Structure as Living Cells Supporting System," N.N. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia, (2004).
- [3]. J. Chen, X. Fan, et al, "Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid," Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19 (2009), pp. 347-352.

- [4]. A. Mo, *et al*, "Preparation and antibacterial effect of silver-hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium," *Applied Surface Science*, Vol. 255(2) (2008), pp. 435-438.
- [5]. Z. Geng, *et al*, "Strontium incorporation to optimize the antibacterial and biological characteristics of silver-substituted hydroxyapatite coating," *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 58 (2016), pp. 467-477.
- [6]. M. Badea, *et al*, "Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings," *Ceramics International*, Vol. 42(1, Part B) (2016), pp. 1801-1811.
- [7]. A. A. Ivanova, *et al*, "Fabrication and physico-mechanical properties of thin magnetron sputter deposited silver-containing hydroxyapatite films," *Applied Surface Science*, Vol. 360, Part B (2016), pp. 929-935.
- [8]. L. Bai, *et al*, "Nanostructured titanium-silver coatings with good antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by one-step magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, Vol. 355 (2015), pp. 32-44.
- [9]. A. Gary, *et al*, "Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings," *Acta Biomaterialia*, Vol. 8(8) (2012), pp. 3144-3152.
- [10]. F. Bir, *et al*, "Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ on stainless steel substrates," *Applied Surface Science*, Vol. 258(18) (2012), pp. 7021-7030.
- [11]. Y.S. Ho, *et al*, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem*, Vol. 34 (1999), pp. 451-465.
- [12]. Standard Reference Material 2910a, *Gaithersburg Watters RL. Calcium Hydroxyapatite (Certificate of Analysis, MD: Institute of Standards and Technology, NIST Measurement Services Division National)* (2008).
- [13]. P. T. Nam, *et al*, "Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel," *Materials Science and Engineering. C* 33(4) (2013), pp. 2037-2045.

ABSTRACT

STUDY ON ION EXCHANGE PROCESS OF HYDROXYAPATITE COATINGS AND SILVER NITRATE SOLUTION

The kinetic models and the effects of AgNO_3 initial concentrations and contact time on the ion exchange between hydroxyapatite and AgNO_3 solutions were investigated. At an initial concentration of AgNO_3 0.001 M, the ion exchange process trend to the equilibrium after the contact time of 10 minutes. The kinetic models of ion exchange process follow the pseudo – second order kinetic model with a rate constant of 1,418 g/mmol.min.

Keywords: Ion exchange; Hydroxyapatite coatings; Silver doped hydroxyapatite coatings.

Nhận bài ngày 21 tháng 02 năm 2018

Hoàn thiện ngày 14 tháng 03 năm 2018

Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 04 năm 2018

Địa chỉ: ¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội;

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam;

³Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

⁴Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

* Email: thanhvktnd@yahoo.com.