Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 134, Số 1C, 37–43, 2025

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

SẢN XUẤT HYDROXYAPATITE TỪ NGUỒN XƯƠNG ĐỘNG VẬT

Nguyễn Phước Nhân[1], Hồ Văn Thành[2], Trần Thanh Minh[3], Nguyễn Ngọc Uyên Thư[3], Lê Trung Hiếu[3], Lê Lâm Sơn[3], Lê Thị Hòa[3]*

[1] Sở Khoa học và công nghệ tỉnh thành phố Huế, Huế, Việt Nam
[2] Trường Cao đẳng Huế, 365 Điện Biên Phủ, Huế, Việt Nam
[3] Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Lê Thị Hòa <lethihoa@hueuni.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 27-10-2024; Hoàn thành phản biện: 19-03-2025; Ngày chấp nhận đăng: 09-04-2025*)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, thành phần than xương của các động vật gồm bò, trâu, lợn, và dê đã được xác định. Mẫu được đặc trưng bằng các kỹ thuật gồm nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt, hiển vi điện tử quét và phổ tán xạ năng lượng tia X. Thành phần chủ yếu của xương là hydroxylapatite ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$): khoảng 67,7% trong xương trâu, 65,2% trong xương bò, 58% trong xương lợn và 48% trong xương dê. Than xương có dạng sợi đến dạng hạt ở kích thước nano tùy theo nhiệt độ nung và loại xương động vật. Than xương có chất lượng phù hợp để làm nguyên liệu đầu cho sản xuất phân lân nano hữu cơ.

Từ khóa: hydroxylapatite, xương bò, xương trâu, xương lợn, xương dê

Hydroxyapatite production from animal bone sources

Nguyen Phuoc Nhan[1], Ho Van Thanh[2], Tran Thanh Minh[3], Nguyen Ngoc Uyen Thu[3], Le Trung Hieu[3], Le Lam Son[3], Le Thi Hoa[3]*

[1] Department of Science and Technology of Hue city, Hue, Vietnam
[2] The College of Hue, 365 Dien Bien Phu, Hue, Vietnam
[3] University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue, Hue, Vietnam

* Correspondence to Le Thi Hoa <lethihoa@hueuni.edu.vn>
(*Received: 27 October 2024; Revised: 19 March 2025; Accepted: 09 April 2025*)

Abstract. In this study, the bone char composition of cows, buffaloes, pigs, and goats was studied. The samples were characterized by using X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The main component is hydroxylapatite ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$) with the following content: 67.7% in buffalo bones, 65.2% in cow bones, 58% in pig bones, and 48% in goat bones. The bone char exhibits a nano-sized morphology ranging from fibres to granules depending on the calcination temperature and animal bone type. The bone char is suitable as a starting material for producing organic nano phosphate fertilizer.

Keywords: hydroxylapatite, cow bone, buffalo bone, pig bone, goat bone

1 Mở đầu

Than xương (Bone char – BC) ra đời không chỉ góp phần vào việc giảm thiểu khối lượng chất thải rắn từ xương động vật phát sinh mà còn mang những lợi ích cho môi trường. Than xương với thành phần 15% P, 28% Ca và 0,7% Mg có thể được sử dụng làm phân bón chứa P chất lượng [1, 2]. Than xương là vật liệu carbon mặc dù thành phần chính là hydroxylapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) [3]. Theo các nhà nghiên cứu, hàng triệu người trên khắp thế giới đều mắc phải hoặc dễ gặp các vấn đề về sức khỏe do nồng độ floride cao trong các nguồn nước uống. Họ cho rằng một trong những cách thân thiện với môi trường và chi phí hiệu quả để loại bỏ floride là sử dụng than xương [4, 5]. Trong quá trình hấp phụ, xảy ra sự trao đổi giữa các ion hydroxyl của hydroxyapatite (HAP) và ion floride từ nước [3]; calcium trong HAP cũng đóng vai trò quan trọng, tạo thành fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ [4]. Người ta kết luận rằng than xương có thể loại bỏ arsen một cách hiệu quả do than xương khi nung và nhiệt phân có khả năng hấp phụ tốt arsen trong dung dịch nước [6]. Một nhóm tác giả khác đã thiết lập một phương pháp mới để điều chế than xương với mục đích kép, tức là loại bỏ floride khỏi nước và kháng khuẩn. Những chất hấp phụ này được điều chế bằng cách pha tạp than xương với bạc và các hoá chất khác. Vật liệu điều chế được có đặc tính kháng khuẩn phù hợp mà khả năng hấp phụ của floride không bị ảnh hưởng do sự có mặt của bạc trên bề mặt carbon [7]. Người ta đã chứng minh rằng than xương hấp phụ mạnh các hợp chất hữu cơ và có thể được sử dụng làm chất hấp phụ để tăng khả năng hấp phụ thuốc diệt cỏ và giảm quá trình lọc mặc dù chưa biết đến các ứng dụng tốt hơn [8]. Một nghiên cứu khác cho thấy rằng than xương phù hợp nhất cho việc cải tạo đất và làm phân bón do hàm lượng cao của các khoáng chất vô cơ như $NaCaPO_4$, calcium và HAP [9]. Do đó, than xương có thể được sử dụng làm phân bón chứa P nhờ sự rửa trôi P ổn định và chậm do HAP gây ra. Không chỉ vậy, than xương còn được ứng dụng để xử lý đất chua nhờ khả năng hòa tan dễ dàng của HAP ở pH thấp, dẫn đến việc hình thành các ion hydroxyl để nâng cao mức pH trong đất [10, 11].

Sự gia tăng dân số ở Việt Nam làm cho nhu cầu về thực phẩm và thức ăn ngày một tăng lên. Việt Nam là nước đứng thứ 6 trong số các nước có thị phần sản lượng thịt lợn cao nhất thế giới, chiếm 2,4% (2021) và 2,5% (2022) tổng sản lượng thịt lợn toàn cầu. Cục Chăn nuôi cho biết thêm về tình hình giết mổ, chế biến và tiêu thụ thịt lợn trong nước. Theo đó, trong số 10 nước tiêu thụ thịt lợn lớn nhất thế giới thì Việt Nam cũng đứng thứ 6 với tỉ lệ tiêu thụ thịt lợn/sản xuất là 105,4%. Với hơn 3,1 triệu tấn thịt xẻ quy đổi năm 2022 cùng với 114 nghìn tấn thịt xẻ nhập khẩu thì lượng thịt lợn xẻ bình quân đầu người của Việt Nam khoảng 32 kg/người/năm (năm 2021 khoảng 30 kg thịt lợn xẻ/người/năm) [12].

Với mong muốn giảm thiểu một phần sức ép của chất thải, đóng góp vào công cuộc chung tay bảo vệ môi trường, hạn chế vấn đề ô nhiễm môi trường và tìm kiếm nguồn phân bón hữu cơ từ xương động vật nên chúng tôi thực hiện nghiên cứu này nhằm tìm ra phương pháp phù hợp liên quan đến chất lượng than xương làm nguyên liệu đầu để sản xuất phân lân nano hữu cơ.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu

Các loại xương động vật gồm xương trâu, xương bò, xương lợn và xương dê được thu mua từ các lò mổ ở Thành phố Huế.

2.2 Điều chế than xương

Bước 1: Nguyên liệu xương được thu gom từ lò mổ ở Thành phố Huế. Sau đó, tiến hành sơ chế: cắt bỏ những phần thịt mỡ còn đọng lại trên

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

xương, rửa sạch bằng etanol và để khô tự nhiên trong 4–6 giờ.

Bước 2: Xương đã qua sơ chế được đặt vào lò nung (300, 500 và 650 °C) và nung đốt yếm khí ở dạng từng mẻ trong 3 giờ.

Bước 3: Sau khi quá trình nung kết thúc, than được để nguội và nghiền qua rây 2 mm cho bột than xương (Hình 1).

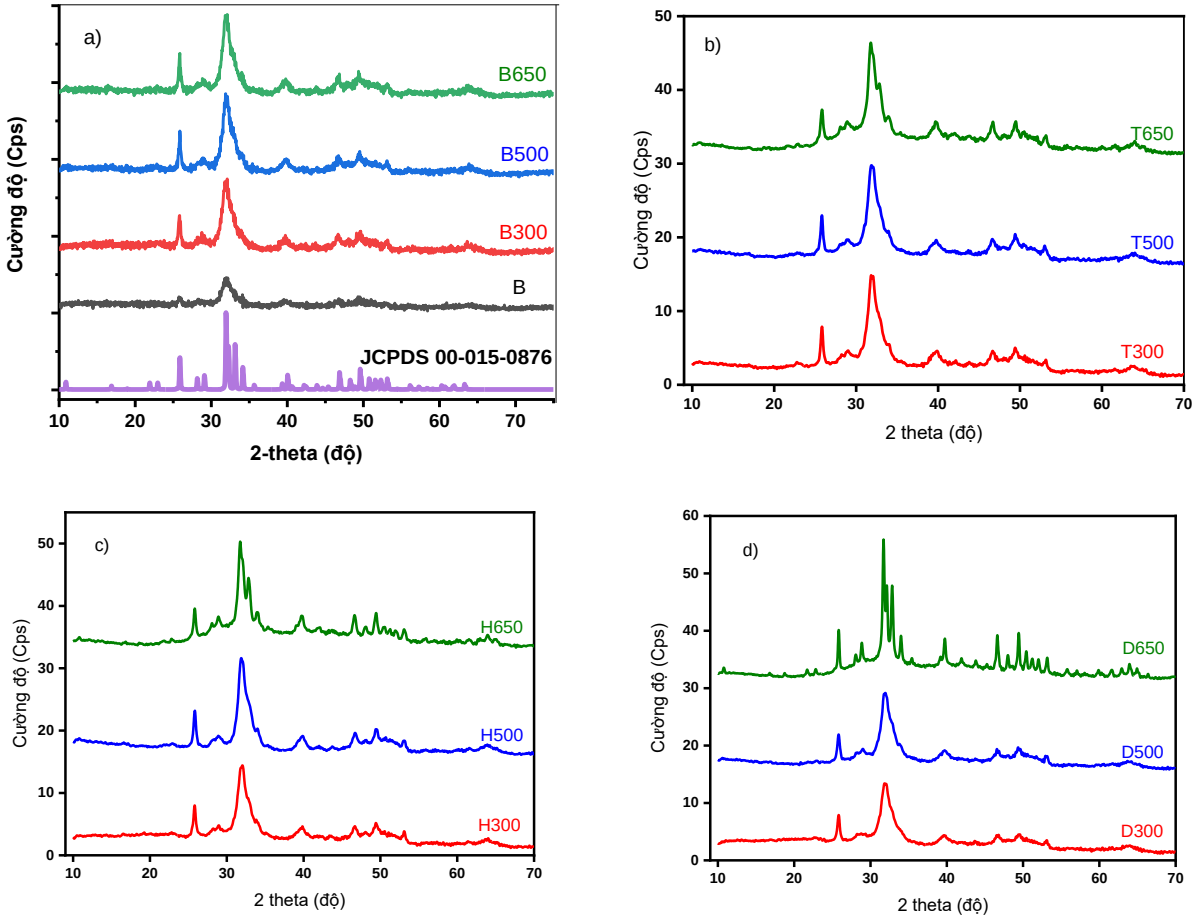
Hình 1. Than xương từ nguồn xương a. Lợn; b. Bò; c. Trâu; d. Dê

2.3 Thiết bị

Lò nung Nabertherm LT 15/11 với tốc độ nung 5 °C/phút. Máy đo nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance (Bruker, Đức) với λ CuKα = 0,15401 nm. Ảnh SEM được chụp bằng máy FEI Nova NanoSEM 450. Máy chụp EDS là TEAM Apollo XL.

3 Kết quả và thảo luận

Hình 2 là giản đồ XRD của xương bò thô (B) và than xương bò (B300, B500, B650), than xương trâu (T), than xương lợn (H) và than xương dê (D) nung ở 300, 500 và 650 °C. Xương có cấu trúc tinh thể lục giác và nhóm không gian P63/m của hydroxyapatite theo dữ liệu JCPDS (00-015-0876) và không có pha tinh thể nào khác. Pha tinh thể chính trong xương là HAP với công thức chung là $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

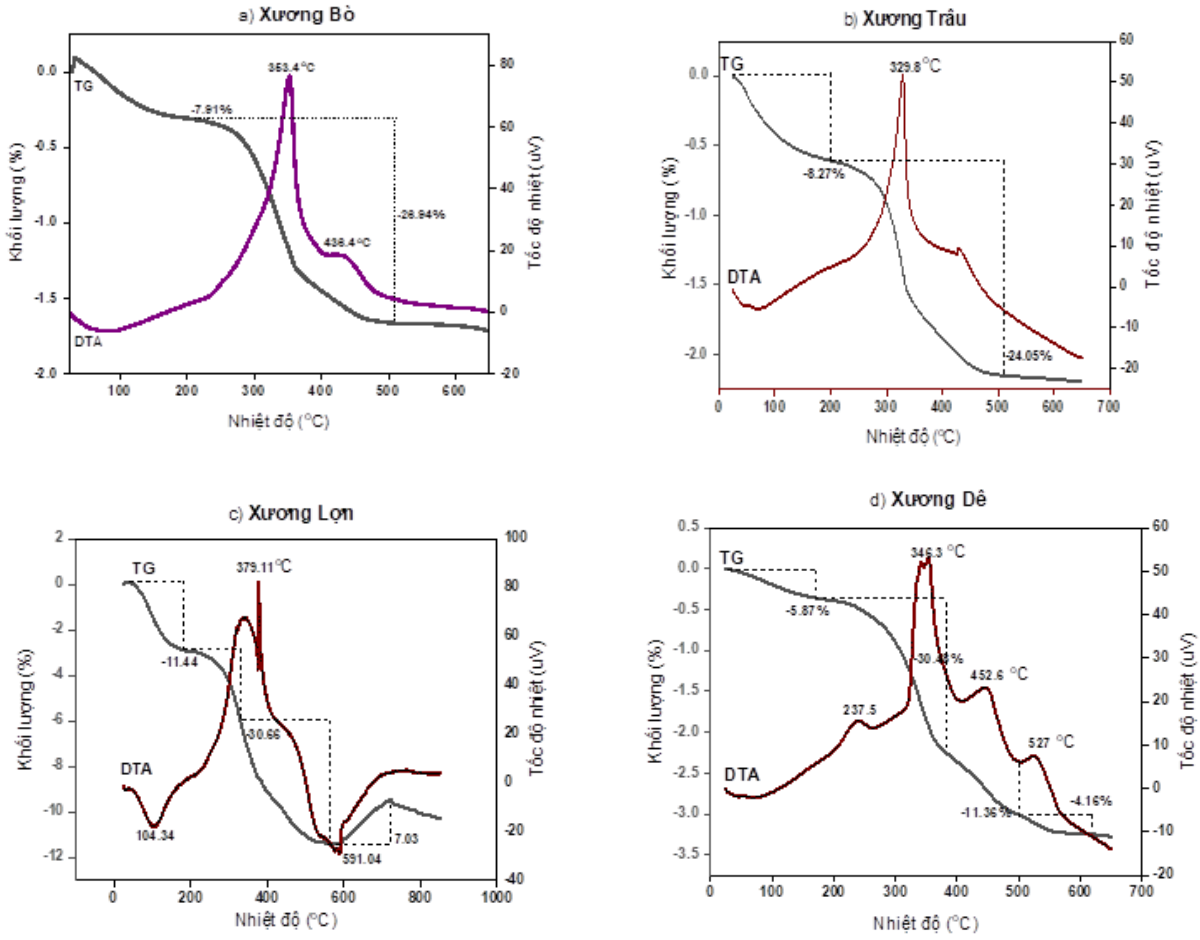


Hình 2. Giản đồ XRD của xương a) Bò; b) Trâu; c) Lợn và d) Dê nung ở 300, 500, 650 °C

Các đỉnh đặc trưng trở nên rõ nét và có cường độ lớn cao hơn do sự kết tinh khi nhiệt độ nung tăng lên. Từ hình 2, lấy đỉnh có cường độ lớn nhất ở giá trị 2θ là 31,6° và sử dụng phương trình Scherrer để xác định kích thước tinh thể của HAP trong xương bò thô và xương nung ở 300, 500, 650 °C; kết quả tương ứng là 4,59, 5,11, 5,14, 5,21 và 7 nm. Tương tự như vậy, kích thước tinh thể đối với xương trâu T300, T500, T650 lần lượt là 4,94, 4,98 và 5,21 nm; xương lợn H300, H500, H650 là 5,04, 5,23, và 5,56 nm; xương dê D300, D500, D650 là 4,74, 4,88 và 5,92 nm.

Hình 3 trình bày sơ đồ TG/DSC của các loại xương. TG/DSC của xương bò gồm ba giai đoạn phân hủy nhiệt chính được quan sát thấy: Quá trình thu nhiệt đầu tiên xảy ra ở 25–250 °C, tương ứng với quá trình giải hấp phụ nước khỏi bề mặt mẫu với sự giảm khối lượng khoảng 7,9 %; khi nhiệt độ tăng lên 250–500 °C, khối lượng giảm đến 26,94% và có peak tỏa nhiệt ở 353 °C, tương ứng với sự phân hủy các chất hữu cơ như collagen; khi nhiệt độ cao hơn 500 °C thì sự giảm khối lượng không đáng kể và được xem là HAP. Kết quả là HAP trong xương bò chiếm 65,15%, trong xương trâu chiếm 67,7%, trong xương lợn chiếm 58% và trong xương dê chiếm 48%. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nung 100 kg nguyên liệu xương các loại tại 500 °C trong ba giờ và thu được hiệu suất điều chế HAP của xương bò và xương trâu là 70%; xương lợn là 55% và xương dê là 50%.

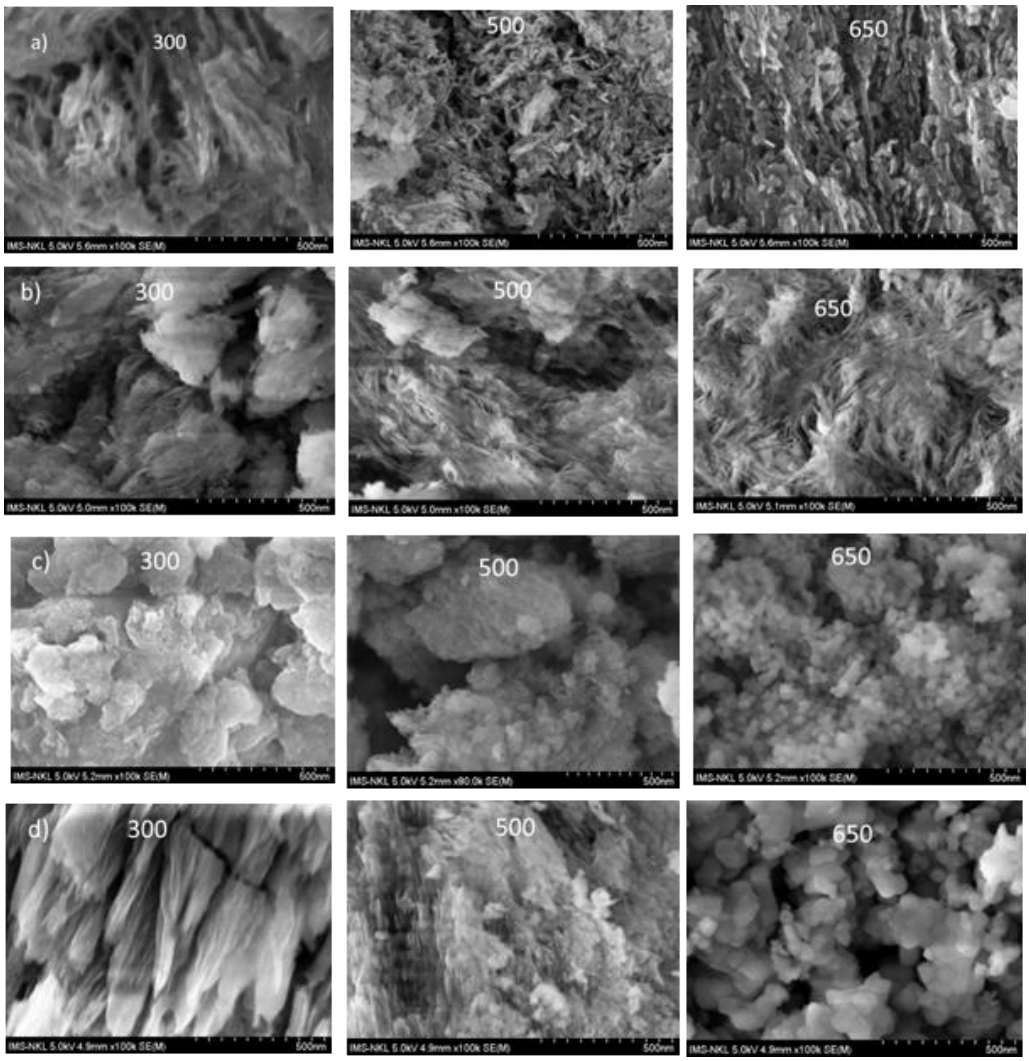
pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678



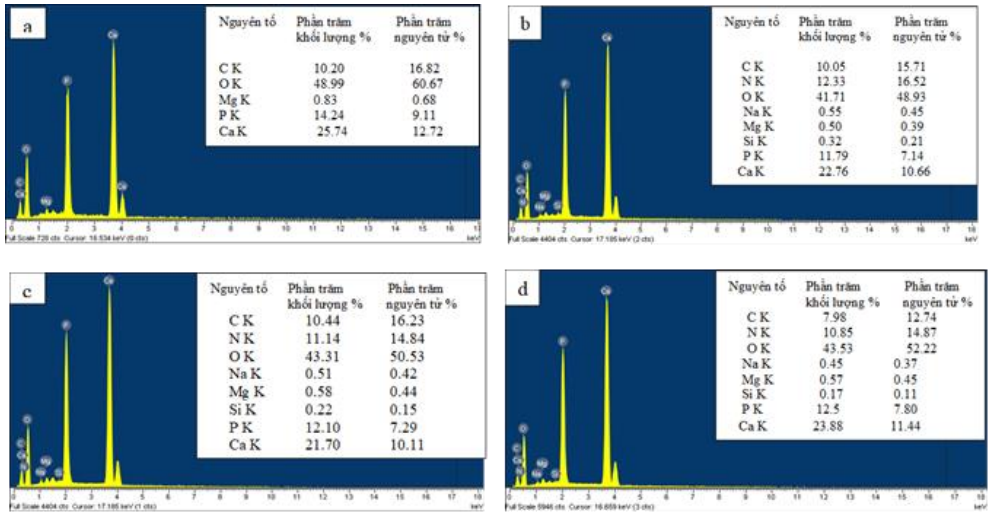
Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt TG-DSC của a) Xương bò, b) Xương trâu; c) Xương lợn; d) Xương dê

Xương bò nung ở 300 °C có hình thái sợi nano với đường kính 10–20 nm. Khi nung ở nhiệt độ cao, sợi xuất hiện càng rõ, cấu tạo từ các chuỗi và các tấm nano với đường kính khoảng 50 nm. Các tấm nano này được quan sát rõ khi nung ở 650 °C (Hình 4a). Than xương của trâu có hình thái tương tự như của bò, gồm các sợi nano với kích thước vài chục nanomet. Tuy nhiên, quá trình tách các hạt nano riêng rẽ không rõ ràng tại 650 °C (Hình 4b). Than xương dê cũng có cấu trúc sợi nano; quá trình thiêu kết xảy ra ở nhiệt độ thấp so với xương trâu. Mẫu nung ở 650 °C có sợi chuyển thành các hạt nano apatite (Hình 4d). Xương lợn có hình thái khác với xương trâu, xương bò và xương dê. Có sự kết tụ lớn và tách ra thành các hạt hình cầu với kích thước vài chục nanomet khi nung ở 650 °C (Hình 4c).

Phổ EDX cho biết thành phần khối lượng và thành phần nguyên tố của tro xương các loại nung ở 500 °C (Hình 5). Tro của xương bò, lợn, trâu và dê đều có các nguyên tố chính C, O, Mg, P và Ca với tỷ lệ mol Ca/P thay đổi từ 1,39 đến 1,50 và nhỏ hơn so với tỉ lệ 1,67 trong công bố [13].



Hình 4. Ảnh SEM của than xương nung ở 300, 500 và 650 °C của a) Xương bò; b) Xương trâu; c) Xương lợn; d) Xương dê



Hình 5. Phổ EDX của than xương nung ở nhiệt độ 500 °C của a) Xương bò; b) Xương trâu; c) Xương lợn; d) Xương dê

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

4 Kết luận

Chúng tôi đã thu gom xương bò, trâu, lợn, dê từ các lò mổ ở Thành phố Huế để điều chế hydroxyapatite. Các loại xương có pha tinh thể chính là HAP với công thức chung $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Thành phần HAP trong xương trâu là cao nhất (67%), tiếp đến là xương bò (65,2%), xương lợn (58%) và xương dê thấp nhất (48%). Khi tiến hành với nguyên liệu ban đầu là 100 kg thì hiệu suất điều chế HAP của các loại xương bò và xương trâu là 70%, xương lợn là 55% và xương dê là 50%. Hình thái của HAP từ nguồn xương bò, trâu, dê là dạng sợi và hình thái HAP từ xương lợn là hình cầu. Nguồn phosphorus trong HAP điều chế từ xương động vật có thể trở thành một nguồn phân bón photphorus xanh quan trọng cho cây trồng, phục vụ cho điều chế phân lân nano ứng dụng trong nông nghiệp.

Lời cám ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đề tài khoa học và công nghệ cấp tỉnh mã số TTH.2022-KC.06.

Tài liệu tham khảo

1. Sierra I, Ayastuy JL, Gutiérrez-Ortiz MA, Iriarte-Velasco U. A study on the impact of the reaction mechanism of the thermochemical activation of bone char (by pyrolysis and carbonization). J Anal Appl Pyrolysis. 2023;171:105973.
2. Huyen DT, Phat LN, Long DH, Nguyen HC, Khoa BDD. Investigation of characteristics and application of food waste-derived bone char on plant growth. J Environ Chem Eng. 2024;12(5):113446.
3. Tovar-Gómez R, Moreno-Virgen MR, Dena-Aguilar JA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. Chemical Engineering Journal. 2013;228:1098-109.
4. Tchomgui-Kamga E, Ngameni E, Darchen A. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. J Colloid Interface Sci. 2010;346(2):494-9.
5. Alkurdi SSA, Al-Juboori RA, Bundschuh J, Hamawand I. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. Environ Int. 2019;127:704-19.
6. Alkurdi SSA, Herath I, Bundschuh J, Al-Juboori RA, Vithanage M, Mohan D. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? Environ Int. 2019;127:52-69.
7. Delgadillo-Velasco L, Hernández-Montoya V, Cervantes FJ, Montes-Morán MA, Lira-Berlanga D. Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: Preparation, characterization and water treatment. J Environ Manage. 2017;201:277-85.
8. Mendes KF, de Sousa RN, Takeshita V, Alonso FG, Régo APJ, Tornisielo VL. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. Geoderma. 2019;343:40-9.
9. Glæsner N, Hansen HCB, Hu Y, Bekiaris G, Bruun S. Low crystalline apatite in bone char produced at low temperature ameliorates phosphorus-deficient soils. Chemosphere. 2019;223:723-30.
10. Yang H, Zhao Z, Cao X, Fan H, Xiao J, Xia Y, et al. Geochemistry of apatite individuals in Zhijin phosphorites, South China: Insight into the REY sources and diagenetic enrichment. Ore Geol Rev. 2022;150:105169.
11. Chen, Wright J V, Conca JL, Peurrung LM. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. Environ Sci Technol. 1997;31(3):624-31.
12. Đông X. Người Việt tiêu thụ khoảng 32 kg thịt lợn mỗi năm [internet]. Hà Nội: Báo lao động; 2023 August 08 [cited 2025]. Available from: https://laodong.vn/kinh-doanh/nguoi-viet-tieu-thu-khoang-32-kg-thit-lon-moi-nam-1224845.ldo.
13. Orlovskii VP, Komlev VS, Barinov SM. Orlovskii2002. 2002;38(10):973-84.