

TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT



KỶ YẾU
HỘI NGHỊ KHOA HỌC
GẮN KẾT KHOA HỌC CƠ BẢN
VỚI KHOA HỌC TRÁI ĐẤT LẦN THỨ HAI
CBES2-2018



20-4-2018

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	i
Đơn vị tổ chức	ii
Đơn vị tài trợ	iv
Chương trình hội nghị	v
Mục lục	1
Hóa học & Môi trường	
Nghiên cứu khả năng xử lý Zn²⁺ trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan	9
Phạm Tiến Dũng, Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Duyên, Đinh Thị Mai Thanh	
Các hợp chất triterpene và lignane phân lập từ lá loài <i>Vitex limonifolia</i>	17
Nguyễn Thị Kim Thoa, Nguyễn Thị Thu Hiền, Ninh Khắc Bản, Nguyễn Xuân Nhiệm, Đỗ Thị Trang	
Chế tạo vật liệu nano TiO₂ biến tính phủ lên chất mang tro trấu và khảo sát hiệu quả xử lý các hợp chất của nitơ trong nước thải sinh hoạt trong điều kiện ánh sáng tự nhiên và bóng tối của vật liệu	23
Nguyễn Hoàng Nam, Đặng Thị Ngọc Thủy, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Đình Độ, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thu Hà, Bùi Thị Lệ Thủy	
Khảo sát khả năng phân hủy quặng ilmenite Bình Định bằng axit sunfuric đặc và kali hidrosunphat	35
Lê Thị Phương Thảo, Trần Văn Chinh, Nguyễn Thu Hà	
Nghiên cứu sản xuất ethanol bằng sự kết hợp giữa công nghệ hoá học và sinh học từ vỏ quả cà phê - Robusta ở tỉnh Lâm Đồng Việt Nam	42
Nguyễn Việt Hùng, Công Tiến Dũng, Hoàng Thị Chung, Nguyễn Mạnh Hà	
Research and development of phytochemical biopesticides from cassia species growing in Vietnam	49
Le Dang Quang	
Ảnh hưởng của chất rắn lơ lửng đến khả năng tái sử dụng nước thải từ quá trình mài đá trong sản xuất đá nhân tạo	50
Công Tiến Dũng, Đồng Quang Thúc, Phương Thảo	



Kỷ yếu Hội nghị
Gắn kết khoa học cơ bản với khoa học trái đất
lần thứ hai



Nghiên cứu khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước của nanocompozit hydroxyapatit/chitosan

Phạm Tiến Dũng¹, Lê Thị Phương Thảo¹, Lê Thị Duyên^{1,*}, Nguyễn Việt Hùng¹, Nguyễn Thu Phương², Đinh Thị Mai Thanh^{3,4}

¹ Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất;

² Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

³ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

⁴ Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

* Email: leduyen231276@gmail.com

TÓM TẮT

Nano composit hydroxyapatit/chitosan (n-HAp/ChS) đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học và nghiên cứu khả năng hấp phụ ion kẽm (II) Zn^{2+} . Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Zn^{2+} của n-HAp/ChS đã được khảo sát: thời gian hấp phụ, pH dung dịch, nồng độ Zn^{2+} ban đầu, khối lượng n-HAp/ChS. Hiệu suất loại bỏ Zn^{2+} của n-HAp/ChS đạt 96,30 % và dung lượng hấp phụ đạt 19,26 mg/g ở điều kiện tối ưu. Kết quả nghiên cứu này cho thấy triển vọng ứng dụng bột n-HAp/ChS xử lý ion Zn^{2+} trong nước. Phương pháp xử lý này hiệu quả, đồng thời an toàn với sức khỏe con người.

Từ khóa: Hydroxyapatit; Nanocompozit hydroxyapatit/chitosan; Ion kim loại nặng.

1. Giới thiệu

Trong một vài thập kỷ gần đây, nền kinh tế đất nước đang từng bước phát triển, đặc biệt là các ngành công nghiệp. Bên cạnh những tác động tích cực của sự phát triển công nghiệp thì nó còn gây ra những tác động xấu đến môi trường và sức khỏe con người, do quá trình thải ra môi trường các chất thải chưa được xử lý triệt để. Các ion kim loại nặng được thải ra do các ngành công nghiệp như mạ điện, thuộc da, dệt nhuộm, chế biến thép, luyện kim, hóa chất, sơn..., khi xả thải vào môi trường làm ô nhiễm nguồn nước. Các chất thải này gây ảnh hưởng rất lớn ngay cả khi chúng có nồng độ thấp do độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể sống, trong đó có ion kẽm (II) Zn^{2+} . Kẽm làm tăng nguy cơ tăng bệnh thiếu máu, tổn thương tuyến tụy, làm giảm các cholesterol tốt và tăng mức cholesterol xấu và có thể tăng các triệu chứng của bệnh Alzheimer. Kẽm có khả năng gây ung thư đột biến, gây ngộ độc hệ thần kinh và thậm chí ảnh hưởng đến việc sinh sản, quái thai [1]. Do vậy, việc nghiên cứu để đưa ra một phương pháp mới hiệu quả, chi phí phù hợp và thân thiện với môi trường trong

xử lý nước sinh hoạt chứa kim loại nặng đang được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước.

Hydroxyapatit, viết tắt là HAp, có công thức phân tử là $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Trong cơ thể người và động vật có vú, HAp là thành phần chính trong xương (chiếm đến 65 – 70 % khối lượng) và răng (chiếm 99 %). Vì vậy, HAp có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao, tạo liên kết trực tiếp với xương non dẫn đến sự tái sinh xương nhanh mà không bị cơ thể đào thải...

HAp nguyên chất có nhiều ứng dụng khác nhau, song việc sử dụng HAp nguyên chất cũng có những hạn chế nhất định do tính chất cơ lý kém. Nhược điểm này của HAp đã được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu và khắc phục bằng cách pha tạp HAp với một số nguyên tố vi lượng có mặt trong cơ thể người: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} ... làm tăng hoạt tính sinh học và tăng độ bền cơ lý [2-4] hoặc tạo nên vật liệu tổ hợp (composit) của HAp với các polyme như: Poly lactic axit, collagen, chitosan, chitin, polyetylen v.v... [5-8] không những dùng làm vật liệu sinh học tốt hơn mà còn tăng khả năng hấp phụ một số chất lên bề mặt so với HAp. Các vật liệu composit này đã được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau và bên cạnh những ứng dụng trong y sinh còn được ứng dụng xử lý một số chất gây ô nhiễm trong môi trường nước như: Phenol, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} , AsO_4^{3-} , F^- ,... [2,6-8].

Trong số các polyme, việc lựa chọn chitosan kết hợp với HAp tạo thành nanocomposit hydroxyapatit/chitosan (n-HAp/ChS) được quan tâm nghiên cứu do chitosan là một polyme tự nhiên, khi chitosan chuyển hóa trong cơ thể người tạo thành những hợp chất không độc, không gây hại đến sức khỏe con người, mở ra ứng dụng mới của n-HAp/ChS trong xử lý các kim loại nặng trong nước với khả năng xử lý tốt hơn so với HAp.

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_3 đặc 25 - 28%, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , HCl , NaOH : là các hoá chất tinh khiết của Merk.

- Chitosan là hoá chất tinh khiết của Aldrich.

- Nước cất 1 lần, 2 lần được cất tại phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp vật liệu n-HAp/ChS

Vật liệu n-HAp/ChS được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hoá học, đi từ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ trong nước và chitosan/axit axetic 2% ở pH 10-12 theo sơ đồ sau [9]:



2.3. Khảo sát khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước của vật liệu n-HAp/ChS

2.3.1. Chuẩn bị dung dịch Zn^{2+}

Hoà tan 0,50192 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào 250 ml nước cất được dung dịch Zn^{2+} gốc có nồng độ 500 mg/L, từ dung dịch này pha loãng tiếp được các dung dịch Zn^{2+} làm việc có nồng độ khác nhau. Thêm V (ml) dung dịch HCl 0,2 M hoặc NaOH 5% để điều chỉnh pH.

2.3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng xử lý ion Zn^{2+}

Thêm m g n-HAp/ChS vào 50 ml dung dịch Zn^{2+} , khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tới hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ Zn^{2+} của vật liệu n-HAp/ChS với khoảng khảo sát tương ứng như sau:

- +) Thời gian hấp phụ: 5, 10, 20, 30, 40, 50 phút
- +) pH: 3,6; 5,5; 6,3; 6,7
- +) Khối lượng vật liệu: 0,02; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2 g
- +) Nồng độ Zn^{2+} ban đầu: 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 mg/L

2.3.3. Xác định nồng độ ion Zn^{2+} trong dung dịch sau xử lý bằng phương pháp AAS

Nồng độ ion Zn^{2+} trong dung dịch sau khi xử lý bằng bột n-HAp/ChS được xác định trên thiết bị AAS (ICE3500 của Mỹ) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hiệu suất xử lý H (%) và dung lượng hấp phụ Q (mg/g) được tính theo các công thức sau [7]:

$$\text{Hiệu suất xử lý: } H = \frac{(C_0 - C_i) \times 100}{C_0} (\%)$$

$$\text{Dung lượng hấp phụ: } Q = \frac{(C_0 - C_i) \times V}{m} (\text{mg/g})$$

trong đó: H: Hiệu suất hấp phụ (%).

C_0 : Nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/L).

C_i : Nồng độ ion kim loại còn lại tại thời điểm nghiên cứu (mg/L).

Q: Dung lượng hấp phụ tại thời điểm nghiên cứu (mg/g).

V: Thể tích dung dịch ion kim loại (L).

m: Khối lượng bột n-HAp/ChS (g).

Khả năng hấp phụ Zn^{2+} của n-HAp/ChS được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [7].

3. Kết quả thảo luận

3.1. Khảo sát khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước của vật liệu n-HAp/ChS

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu với Zn^{2+} được chỉ ra trong Bảng 1. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ tăng dần theo thời gian. Khi thời gian tiếp xúc tăng từ 5 phút đến 30 phút thì hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 69,75% lên 89,75% và dung lượng hấp phụ tăng từ 13,95 mg/g lên 17,95 mg/g. Tuy nhiên ở những thời gian ≥ 30 phút hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm. Do vậy thời gian 30 phút được coi là thời điểm cân bằng và được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc ($m_{n-HAp/ChS} = 0,05g$, $pH = 6,3$, $T = 30\text{ }^{\circ}C$)

Thời gian (phút)	Nồng độ Zn^{2+} ban đầu (mg/L)	Nồng độ còn lại (mg/L)	Q (mg/g)	H (%)
5	20	6,05	13,95	69,75
10	20	5,42	14,58	72,90
20	20	3,15	16,85	84,25
30	20	2,05	17,95	89,75
40	20	1,90	18,10	90,50
50	20	1,80	18,20	91,00

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Việc loại bỏ ion Zn^{2+} phụ thuộc vào pH của dung dịch vì nó làm thay đổi bề mặt trên chất hấp phụ. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của pH ($m_{n-HAp/ChS} = 0,05g$, $t = 30$ phút, $T = 30\text{ }^{\circ}C$)

pH	Nồng độ Zn^{2+} ban đầu (mg/L)	Nồng độ còn lại (mg/L)	Q (mg/g)	H (%)
3,6	20	3,85	16,15	80,73
5,5	20	3,00	17,00	85,00
6,3	20	2,18	17,82	89,10
6,7	20	0,95	19,05	95,25

Từ kết quả thu được cho thấy, khi tăng pH từ 3,6 đến 6,3 (pH tự nhiên) hiệu suất và dung lượng tăng nhanh (80,73 lên 89,10 % và 16,15 lên 17,82 mg/g), sau đó hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm do sự hấp phụ tiến tới cân bằng. Điều này có thể giải thích là ở pH thấp, do sự cạnh tranh giữa các ion H^+ với ion Zn^{2+} tại các vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ, làm giảm khả năng hấp phụ Zn^{2+} lên bề mặt chất hấp phụ. Khi pH tăng mức độ cạnh tranh giảm, điện tích dương của bề mặt giảm nên hiệu suất xử lý Zn^{2+} tăng [7]. Để thuận lợi cho quá trình xử lý, không cần điều chỉnh pH nhất là xử lý lượng lớn, chọn pH = 6,3 làm pH tối ưu cho quá trình loại bỏ Zn^{2+} trong nước sử dụng bột n-HAp/ChS.

3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ban đầu

Nồng độ Zn^{2+} ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ được chỉ ra trong Bảng 3. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Zn^{2+} thay đổi khác nhau từ 10 đến 60 mg/L trong thời gian 30 phút, dung lượng hấp phụ tăng dần đồng thời hiệu suất hấp phụ giảm dần. Nhưng đến một nồng độ nhất định, theo quy luật, dung lượng và hiệu suất sẽ đạt

Kỷ yếu Hội nghị Gắn kết khoa học cơ bản với khoa học trái đất (CBES2-2018)

giá trị ổn định. Để đạt được dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ tương đối cao (17,46 mg/g và 87,30 %), nồng độ Zn^{2+} tối ưu được chọn là 20 mg/L cho những nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ Zn^{2+} ($m_{n-HAp/ChS} = 0,05g$, $pH = 6,3$, $t = 30$ phút, $T = 30$ °C)

Nồng độ Zn^{2+} ban đầu (mg/L)	Nồng độ còn lại (mg/L)	Q (mg/g)	H (%)
10	0,18	9,82	98,24
15	1,13	13,88	92,50
20	2,54	17,46	87,30
30	5,73	24,27	80,90
40	9,89	30,11	75,28
50	13,38	36,62	73,24
60	16,91	43,10	71,83

3.1.4. Ảnh hưởng của khối lượng n-HAp/ChS

Bảng 4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ n-HAp/ChS ($pH = 6,3$, $t = 30$ phút, $T = 30$ °C)

Khối lượng n-HAp/ChS (g)	Nồng độ Zn^{2+}		Q (mg/g)	H (%)
	Ban đầu (mg/L)	Còn lại (mg/L)		
0,02	20	7,82	12,18	60,90
0,03	20	7,68	12,32	61,60
0,05	20	2,70	17,30	86,50
0,07	20	1,69	18,31	91,55
0,10	20	1,15	18,85	94,25
0,15	20	0,74	19,26	96,30
0,20	20	0,62	19,38	96,90
0,25	20	0,44	19,56	97,80

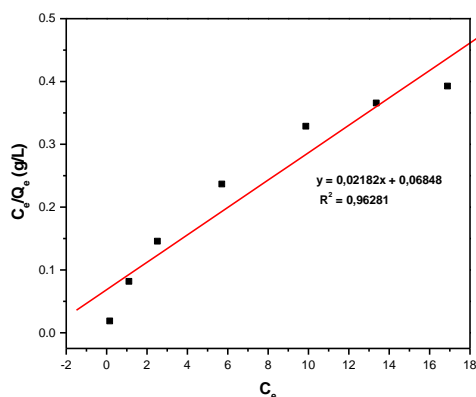
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng n-HAp/ChS đến dung lượng và hiệu suất được chỉ ra trong Bảng 4 cho thấy khối lượng bột n-HAp/ChS tăng thì nồng độ ion Zn^{2+} còn lại trong dung dịch giảm, hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ tăng dần. Cụ thể như sau: hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 60,90 % đến 91,55 % khi khối lượng n-HAp/ChS tăng từ 0,02 đến 0,07 g. Sau đó hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng chậm lại trong khoảng biến đổi khối lượng hấp phụ từ 0,1 đến 0,25 g do sự hấp phụ đạt tới cân bằng. Vì vậy, để đạt được hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ tương đối cao, khối lượng 0,15 g n-HAp/ChS được lựa chọn để xử lý Zn^{2+} .

Như vậy tại điều kiện ở nhiệt độ 30°C, thời gian tiếp xúc 30 phút, pH = 6,3, nồng độ ban đầu Zn^{2+} là 20 mg/L, khối lượng vật liệu n-HAp/ChS 0,15 g thu được dung lượng hấp phụ 19,26 mg/g và hiệu suất xử lý 96,30 %. Kết quả này cho thấy, vật liệu hấp phụ n-HAp/ChS có khả năng xử lý tốt Zn^{2+} .

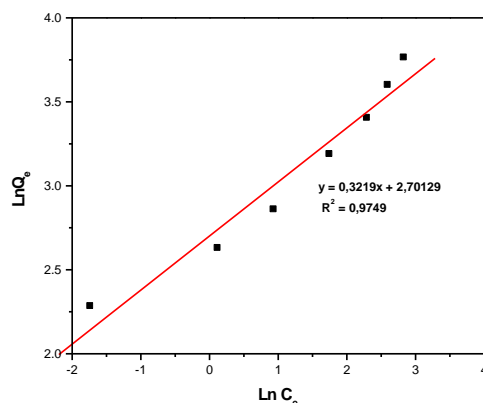
3.2. Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ

Bảng 5. Các giá trị LnC_e , LnQ_e , C_e/Q_e biến đổi theo nồng độ Zn^{2+} ở trạng thái cân bằng

Nồng độ Zn^{2+} ban đầu (mg/L)	Nồng độ Zn^{2+} cân bằng (C_e) (mg/L)	LnC_e	Q_e (mg/g)	LnQ_e	C_e/Q_e
10	0,18	-1,715	9,820	2,284	0,018
15	1,13	0,122	13,880	2,630	0,081
20	2,54	0,932	17,460	2,860	0,145
30	5,73	1,746	24,270	3,189	0,236
40	9,89	2,292	30,110	3,405	0,328
50	13,38	2,594	36,620	3,601	0,365
60	16,91	2,828	43,100	3,764	0,392



Hình 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich

Tiến hành hấp phụ Zn^{2+} ở điều kiện tối ưu đã nghiên cứu: 0,15 g n-HAp/ChS trong 50 mL dung dịch Zn^{2+} có nồng độ ban đầu thay đổi với thời gian hấp phụ 30 phút, pH = 6,3, nhiệt độ

30 °C, sau đó xác định nồng độ Zn^{2+} còn lại ở trạng thái cân bằng (C_e) và tính dung lượng hấp phụ tương ứng (Q_e). Từ đó có thể tính được các giá trị LnC_e , LnQ_e và tỉ số C_e/Q_e , kết quả được tóm tắt trong Bảng 5. Xây dựng đồ thị của phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich (Hình 1 và Hình 2).

Trên cơ sở các đường đẳng nhiệt hấp phụ này có thể tính được các hằng số thực nghiệm Langmuir và Freundlich tương ứng. Kết quả được đưa ra trong Bảng 6.

Bảng 6. Các hằng số thực nghiệm Q_m , K_L , K_F , n trong phương trình Langmuir và Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
45,83	0,32	0,96281	3,11	14,9	0,9749

4. Kết luận

Bột n-HAp/ChS tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ Zn^{2+} trong dung dịch nước. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ Zn^{2+} ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Từ đó lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý Zn^{2+} : thời gian 30 phút; pH = 6,3; khối lượng bột n-HAp/ChS 0,15 g/50 mL dung dịch có nồng độ Zn^{2+} ban đầu 20 mg/L. Hiệu suất loại bỏ Zn^{2+} của n-HAp/ChS đạt 96,30 % và dung lượng hấp phụ đạt 19,26 mg/g ở điều kiện tối ưu. Quá trình hấp phụ tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 45,83 mg/g. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng bột n-HAp/ChS loại bỏ ion Zn^{2+} trong nước ô nhiễm.

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Luận, 1998. *Vai trò của muối khoáng và nguyên tố vi lượng đối với sự sống của con người*. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Lê Diệu Thư, 2007. *Tổng hợp và đặc trưng nano hydroxyapatit ứng dụng làm vật liệu y sinh*. Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
3. Phạm Thị Thu Trang, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh, 2013. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lý của nano hydroxyapatit pha tạp magie. *Tạp chí hóa học*, 51(2C), 876-881.
4. Akemi Yasukawa, Miki Kidokoro, Kazuhiko Kandori, and Tatsuo Ishikawa, 1997. Preparation and Characterization of Barium–Strontium Hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* 191, 407-415.
5. C. Sairam Sundaram, Natrayasamy Viswanathan, S. Meenakshi, 2008. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite. *Bioresource Technology* 99, 8226-8230.
6. G.N. Kousalya, Muniyappan Rajiv Gandhi, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi, 2010. Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybridbiocomposites for the removal of Fe(III). *Carbohydrate Polymers* 82(3), 594-599.

7. Neha G., Atul., Chattopadhyaya M.C., 2012. Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1), 125-131.
8. Fei Chen, Zhou-Cheng Wang, Chang-Jian Lin, 2002. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials Letters* 57(4), 858-861.
9. Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Phạm Tiến Dũng, Cao Thị Hồng, Nguyễn Thu Phương và Đinh Thị Mai Thanh, 2016. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lý của bột nanocomposit hydroxyapatit/chitosan. *Tạp chí khoa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội* 61(4), 66-72.