Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Loại bỏ Cd^{2+} trong môi trường nước bằng hydroxyapatite: nghiên cứu hấp phụ-giải hấp
Removal of Cd^{2+} from aqueous solution using hydroxyapatite: study on adsorption-desorption

Lê Thị Duyên[1,2], Lê Thị Phương Thảo[1,2], Bùi Hoàng Bắc[3], Lại Thu Huê[4], Công Tiến Dũng[1,2,*]

[1] *Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội*
[2] *Nhóm nghiên cứu BSASD, Trường đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội*
[3] *Khoa Khoa học và Kỹ thuật Địa chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội*
[4] *Trung tâm Phân tích và Kiểm định địa chất, Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, Km 9 đường Nguyễn Trãi, Thanh Liệt, Hà Nội*
** Email: congtiendung@humg.edu.vn hoặc congtiendung81@gmail.com*

ARTICLE INFO

Received: 07/06/2026
Accepted: 21/06/2026
Published: 30/06/2026

Keywords:
Hydroxyapatite;
Adsorption; desorption;
Cd^{2+} ion

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) obtained from a chemical synthesis method was used to remove Cd^{2+} ions from an aqueous solution and investigate the effects of different factors on the adsorption capacity and efficiency of HAp for Cd^{2+} ions. The optimal conditions determined were 0.05 g mass of HAp per 50 mL of solution, initial Cd^{2+} concentration of 50 mg/L, contact time of 60 min, pH of 6.48, and room temperature (25 °C). Under these conditions, the adsorption efficiency and capacity obtained were 94.994 % and 47.497 mg/g, respectively. The adsorption process was studied using non-linear adsorption isotherms according to Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson. The adsorption kinetics were investigated using non-linear lines according to two pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. Desorption experiments were conducted with a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea (Reline) by electrochemical method. The results showed that 94.12 % of Cd metal could be recovered from 0.1 g Cd-HAp by electrodeposition after 8 h, using a cathode current of 5 mA at 60 °C.

Giới thiệu chung

Hiện nay, sự tiến bộ trong công nghiệp và đô thị hóa đã dẫn đến sự ô nhiễm kim loại nặng. Các ion kim loại nặng không bị phân hủy, mà được tích tụ, lắng đọng trong môi trường, dẫn đến vượt quá giới hạn cho phép và làm mất cân bằng môi trường. Các phương pháp phổ biến được dùng để xử lý loại bỏ kim loại nặng trong nước thải: đông tụ, trao đổi ion, kết tủa hóa học, kết tủa điện hóa, hấp phụ, chiết tách bằng dung môi, kỹ thuật bay hơi và tách bằng màng. Kết tủa hóa học kết hợp với đông tụ là một trong những phương pháp thường được sử dụng để loại bỏ kim loại nặng trong nước. Tuy nhiên, việc tạo ra quá nhiều bùn trong quá trình này làm tăng thêm bất lợi khi thực hiện kỹ thuật trong công nghiệp. Phương pháp trao đổi ion dùng nhựa trao đổi ion cho hiệu quả cao và chọn lọc nhưng dễ bám bẩn và quá trình tách lấy kim loại khó khăn đồng thời ô nhiễm nhựa do các vi khuẩn và chất hữu cơ. Một phương pháp khác cho hiệu quả cao trong việc loại bỏ kim loại nặng được

©2026 by the authors. Licensee Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027

sử dụng là lọc bằng màng nhưng chi phí lại cao. Trong khi đó, phương pháp hấp phụ là một phương pháp được ứng dụng rộng rãi để loại bỏ hiệu quả các ion kim loại nặng ngay cả ở nồng độ nhỏ, đồng thời thuận lợi cho sự giải hấp phụ và thu hồi kim loại nặng khi tiến hành trong một thể tích nhỏ với nồng độ ion kim loại cao sẽ cho hiệu suất thu hồi cao, chi phí thực hiện hợp lý. Canxi hydroxyapatit hay hydroxyapatit có công thức $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (viết tắt là HAp), một vật liệu được ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống. HAp tổng hợp có cấu trúc và đặc tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên (là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật). Vì vậy, HAp tổng hợp là vật liệu thân thiện với môi trường. HAp có khả năng hấp phụ loại bỏ một số chất và ion độc hại có nồng độ cao vượt quá tiêu chuẩn cho phép trong nước: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} [1-7], phenol, nitrobenzen, đỏ công gô, NO_3^-, F^-, … [8-12] với khả năng hấp phụ tương đương hoặc cao hơn so với một số vật liệu hấp phụ phổ biến như: than hoạt tính, nhôm oxide, silicagen,…

Năm 2010, Yuan Feng và các tác giả đã dùng HAp có từ tính được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa với diện tích bề mặt riêng 142,5 m^2/g sử dụng để hấp phụ Cd(II) và Zn(II) với dung lượng hấp phụ cực đại tương ứng là 1,964 mmol/g và 2,151 mmol/g. Quá trình giải hấp được thực hiện với 4 dung dịch EDTA, HCl, $Ca(NO_3)_2$ và NaOH cho thấy, chất hiệu quả nhất cho quá trình giải hấp là EDTA với 66,2 % và 67 % của Cd^{2+} và Zn^{2+} tương ứng giải phóng ra [13]. Ronghai Zhu và các cộng sự tiến hành tổng hợp HAp bằng phương pháp kết tủa hóa học để xử lí Cd^{2+} trong nước. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ đạt 260,42 mg/g khi pH nằm trong khoảng từ 5 đến 8. Hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng khối lượng HAp, nồng độ Cd^{2+} trong dung dịch giảm từ 173,2 mg/g xuống còn 42,1 mg/g khi tăng khối lượng HAp từ 0,5 g/l lên 10 g/l tương ứng với hiệu suất thay đổi từ 17 % lên 84 % [14]. Trong một nghiên cứu khác, các tác giả đã so sánh khả năng loại bỏ Pb^{2+}, Cd^{2+} và Ni^{2+} bằng tinh thể n-HAP trong dung dịch nước và chỉ ra rằng khả năng loại bỏ các kim loại theo thứ tự $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ và hiệu suất xử lý tăng với sự tăng nồng độ các ion kim loại nặng có trong dung dịch. Nghiên cứu cũng chỉ ra, dùng n-HAP cho hiệu quả cao trong việc loại bỏ các kim loại nặng trong nước thải công nghiệp [15]. F. Fernane và cộng sự nghiên cứu sự hấp phụ các ion Cd^{2+} và Cu^{2+} trên HAP tổng hợp và HAP tự nhiên ở 22 ^oC và pH = 5, kết quả cho thấy cả hai loại HAp đều loại bỏ tốt các ion Cd^{2+} và Cu^{2+} mặc dù thành phần và hình thái khác nhau [16]. Chất hấp phụ hydroxyapatite pha tạp đồng thời các ion natri, silicate và carbonate (Na-SiCHAP) được điều chế bằng phương pháp kết tủa đồng thời siêu âm. Khả năng hấp phụ tối đa (Q_m) của Na-SiCHAP đối với các ion Pb^{2+} và Cd^{2+} ở 303 K lần lượt là 698,68 mg/g và 129,6 mg/g theo mô hình hấp phụ Langmuir [17]. Nano hydroxyapatite (nHAp) và vật liệu composite nano-hydroxyapatite chitosan (nHApCs) đã được đề xuất để loại bỏ ion Cd^{2+} trong xử lý nước ở pH = 5,6. Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của nHAp và nHApCs lần lượt là 92 mg/g và 122 mg/g và hiệu suất loại bỏ tới 92 % [18]. Sự kết hợp của các nhóm chức hữu cơ vào hydroxyapatite cho thấy hiệu quả của apatit pha tạp trong việc loại bỏ cadmium (q_m = 457 $mg.g^{-1}$). Kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình động học bậc hai cho quá trình hấp phụ hóa học. Hai cơ chế kiểm soát sự hấp phụ khả thi của ion Cd (II) trên bề mặt apatit, đó là sự tạo phức và sự hòa tan/kết tủa [19].

Ở nước ta, đã có một số công trình nghiên cứu về HAp và các hợp chất tổng hợp trên cơ sở HAp như HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme. Tuy nhiên, các kết quả mới chỉ dừng lại ở việc tìm cách tổng hợp các dạng khác nhau của HAp và HAp pha tạp bằng các phương pháp khác nhau [20-22] và chế tạo HAp từ nguồn nguyên liệu tự nhiên như mai mực, vỏ sò, vỏ trứng, xương bò, cá tra, xương cá biển, xương lợn, … [23-27] định hướng ứng dụng trong y sinh, dược học. Các nghiên cứu ứng dụng HAp, HAp pha tạp và nanocomposit HAp/polyme trong xử lý môi trường còn ít [28-32]. Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp thành công bột nano HAp, dạng màng, dạng hạt, dạng composit của HAp và HAp pha tạp một số nguyên tố định hướng ứng dụng trong y sinh và xử lý môi trường với hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ cao [30-32].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} trong nước dùng vật liệu hydroxyapatit tổng hợp. Sau đó, giải hấp phụ và thu hồi Cd kim loại bằng phương pháp kết tủa điện hóa trong nền điện li Reline.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu bột HAp

Bột HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học trong môi trường nước với nguyên liệu ban đầu từ $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$ và NH_3 (phương trình (1)) [31].

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_3 + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 \quad (1)$$

Bột HAp tổng hợp thu được có màu trắng, hình que với diện tích bề mặt riêng xác định theo phương pháp Brunauer, Emmett and Teller (BET) thu được là 91,42 m^2/g và giá trị pH_{pzc} thu được từ phương pháp đo độ lệch pH là 7,34.

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027

Hấp phụ Cd^{2+} bằng bột HAp

Khảo sát thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 – 100 phút, pH thay đổi từ 2,7 – 7,5, khối lượng bột HAp thay đổi từ 0,01 – 0,08 g và nồng độ Cd^{2+} biến đổi từ 10 – 100 mg/L đến khả năng hấp phụ của bột HAp đối với Cd^{2+} trong 50 mL dung dịch. Hỗn hợp sau đó được khuấy với tốc độ 400 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Cd^{2+} còn lại bằng phương pháp khối phổ plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) trên thiết bị ICAP Q ICP-MS (Thermo Scientific, Germany) tại Trường Đại học Mỏ-Địa chất.

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2) và (3) [19]:

$$Q = (C_0 - C) \times V / m \quad (2)$$

$$H = ((C_0 - C) / C_0) \times 100 \quad (3)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ; C_o (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng bột HAp (g). Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của HAp được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Redlich-Peterson (các phương trình (4)–(6)) [33]. Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 và mô hình giả bậc 2 (phương trình (7), (8)) [34].

Phương trình phi tuyến tính Langmuir:

$$Q_e = Q_m . \frac{K_L . C_e}{1 + K_L . C_e} \quad (4)$$

Phương trình phi tuyến tính Freundlich:

$$Q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad (5)$$

Phương trình phi tuyến tính Redlich-Peterson:

$$Q_e = \frac{K_{RP} . C_e}{1 + a_{RP} . C_e^{\ b}} \quad (6)$$

Ở đây, C_e ($mg.L^{-1}$) là nồng độ ion Cd^{2+} ở trạng thái cân bằng, Q_e ($mg.g^{-1}$) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q_m ($mg.g^{-1}$) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số Langmuir, K_F và n là các hằng số Freundlich, K_{RP} là hằng số Redlich-Peterson, a_{RP} là hằng số cân bằng và b là số mũ của mô hình Redlich-Peterson.

Mô hình phi tuyến tính giả bậc 1:

$$Q_t = Q_e \left(1 - e^{-k_1 . t}\right) \quad (7)$$

Mô hình phi tuyến tính giả bậc 2:

$$Q_e = \frac{k_2 . Q_e^{\ 2} . t}{1 + k_2 . Q_e . t} \quad (8)$$

Trong đó, Q_e ($mg.g^{-1}$) và Q_t ($mg.g^{-1}$) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở thời gian t; k_1 ($phút^{-1}$) và k_2 ($g.mg^{-1}.phút^{-1}$) là các hằng số tốc độ bậc 1 và bậc 2.

Giải hấp phụ ion Cd^{2+} và thu hồi Cd kim loại bằng phương pháp kết tủa điện hóa

Nền điện li sử dụng trong quá trình giải hấp Cd^{2+} bằng phương pháp kết tủa điện hóa là dung môi Reline có điểm ơtecti sâu (DES). Reline được tạo ra từ choline chloride (ChCl) và urea (U) bằng cách trộn lẫn hai chất rắn với tỉ lệ mol 1:2 và khuấy đều ở nhiệt độ 60 ^oC trong 3h cho tới khi thu được chất lỏng không màu và đồng nhất [30].

Nghiên cứu đường von-ampe vòng (CV) của Cd^{2+} trong nền điện li Reline trên thiết bị von-ampe vòng gồm 3 điện cực nhúng trong một dung dịch điện phân (Reline): điện cực làm việc (WE) là điện cực Au (S = 0,0201 cm^2), điện cực so sánh (RE) là điện cực Ag/AgCl/Cl^- và điện cực phụ trợ/điện cực đối (CE) là điện cực lưới Pt. Điều kiện đo CV: 0,5 g bột Cd-HAp trong 5 mL Reline ở bước nhảy thế 0,005 V, tốc độ quét thế 0,02 V/S, khoảng thế quét: -0,2 ÷ -1,2 (V).

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian:

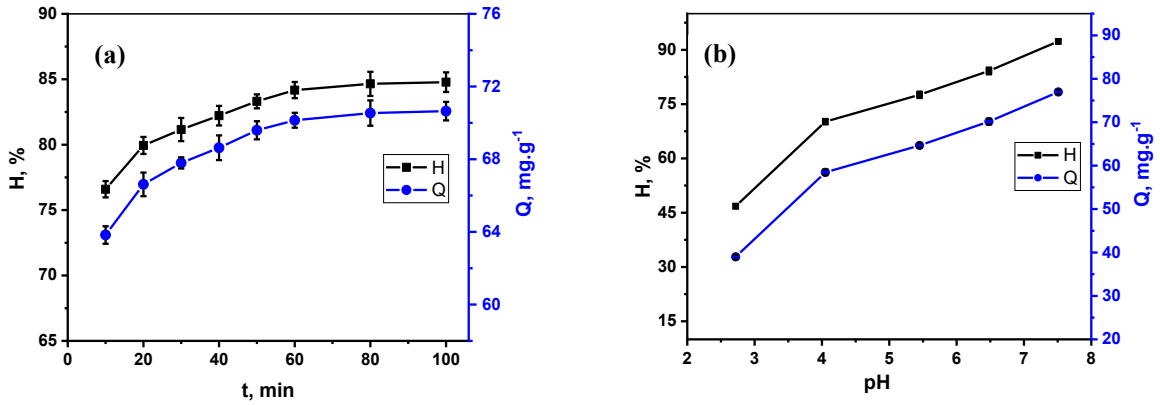
Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của HAp theo thời gian được giới thiệu trên hình 1a. Trong khoảng thời gian khảo sát, dung lượng cũng như hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong 20 phút đầu, sau đó tăng chậm hơn, từ 60 phút trở đi dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng rất chậm và ổn định khoảng 70 mg/g; 84 % do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao và thời gian hấp phụ không kéo dài thì thời gian hấp phụ thích hợp được tiến hành trong 60 phút và được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH:

Việc loại bỏ ion Cd^{2+} phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Vì pHpzc của vật liệu HAp là 7,34 nên có thể thấy rằng HAp sẽ có điện tích bề mặt chủ yếu là dương khi giá trị pH của dung dịch khảo sát nhỏ hơn 7,34, còn khi pH > 7,34 thì bề mặt HAp chủ yếu có điện tích âm thuận lợi cho sự hấp phụ các cation kim loại. Tuy nhiên, để tránh hiện tượng tạo kết tủa $Cd(OH)_2$ trong môi trường kiềm (pH ≥ 8) [19], ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện pH ≤ 7,5. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của bột HAp theo pH được giới thiệu trên hình 1b. Kết quả cho thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Điều này được giải thích là do trong môi trường axit, HAp bị proton hóa và khi đó bề mặt

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027

của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Cd^{2+} do đó làm giảm khả năng hấp phụ. Khi pH tăng dần thì điện tích âm trên bề mặt hạt tăng dần, thuận lợi cho sự hấp phụ ion dương Cd^{2+}. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý nhất là xử lý với lượng lớn, pH ban đầu bằng 6,48, được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc ($C_{Cd^{2+}}$ = 50 mg/L, m = 0,03g, pH = 6,48, T = 25°C) (a) và pH ($C_{Cd^{2+}}$ = 50 mg/L, m_{HAp} = 0,03 g, t = 60 phút, T = 25°C) (b) đến khả năng hấp phụ Cd^{2+}

Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ:

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng bột HAp đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý Cd^{2+} 50 mg/L được thể hiện trên hình 2a. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 0,01 đến 0,08 g, dung lượng giảm nhanh từ 92,80 xuống 30,884 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 37,12 đến 82,72 % do sự tiếp xúc giữa chất hấp phụ và dung dịch tăng, số lượng tâm hấp phụ tăng [21], sau đó hiệu suất hấp phụ tăng chậm và đạt đến 98,83 % do sự hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao thì có thể sử dụng lượng chất hấp phụ trong khoảng 0,02 đến 0,05 g. Tại khối lượng bột HAp 0,05 g, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 47,497 mg/g và 94,994 %

Ảnh hưởng của nồng độ Cd^{2+}:

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ được thể hiện trên hình 2b. Khi nồng độ Cd^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần. Để đạt được hiệu suất và dung lượng hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Cd^{2+} thích hợp có thể lựa chọn trong khoảng 50 ÷ 80 mg/L. Tại nồng độ 50 mg/L thì hiệu suất và dung lượng hấp phụ đạt 94,994 % và 47,497 mg/g.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ:

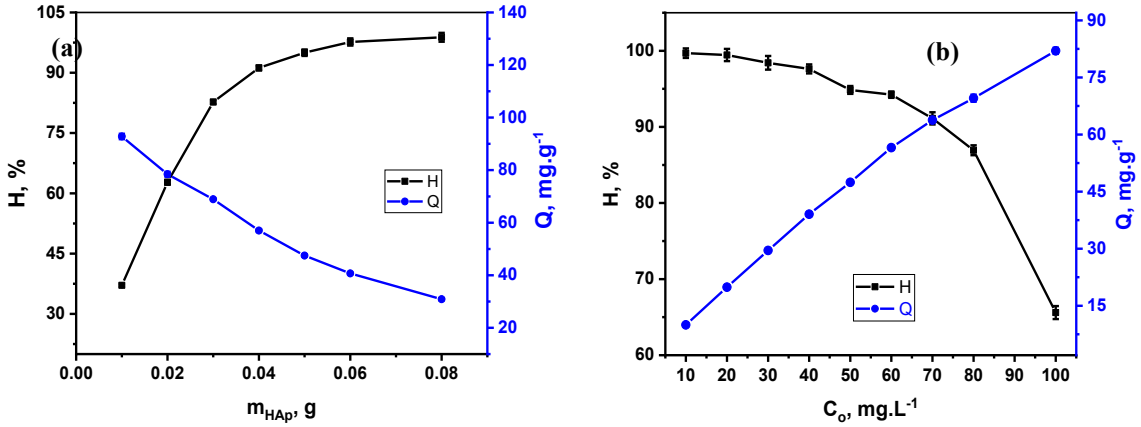
Hình 3a và Bảng 1 minh họa đường cong hấp phụ của các ion Cd^{2+} trên HAp tổng hợp, được mô phỏng bằng các phương trình Langmuir, Freundlich và Redlich–Peterson. Mô hình Langmuir cho kết quả phù hợp tốt với hệ số R^2 là 0,9097. Dung lượng hấp phụ tối đa (Q_m) là 75,62 mg/g, và hằng số Langmuir (K_L) là 1,106 L/mg, cho thấy ái lực liên kết mạnh. Mô hình Freundlich cho kết quả phù hợp cao hơn (R^2 = 0,87142), với giá trị n = 4,221 (>1) xác nhận sự hấp phụ thuận lợi. Mô hình Redlich–Peterson cho kết quả tương quan tốt nhất (R^2 = 0,9849) và sai số nhỏ hơn nhiều (SSE = 51,646) so với mô hình Langmuir (SSE = 361,666) và Freundlich (SSE = 162,837), kết nối cả mô hình Langmuir và Freundlich, với b = 0,819 càng khẳng định cơ chế hấp phụ liên quan đến cả tương tác bề mặt đơn lớp và không đồng nhất.

Động học hấp phụ:

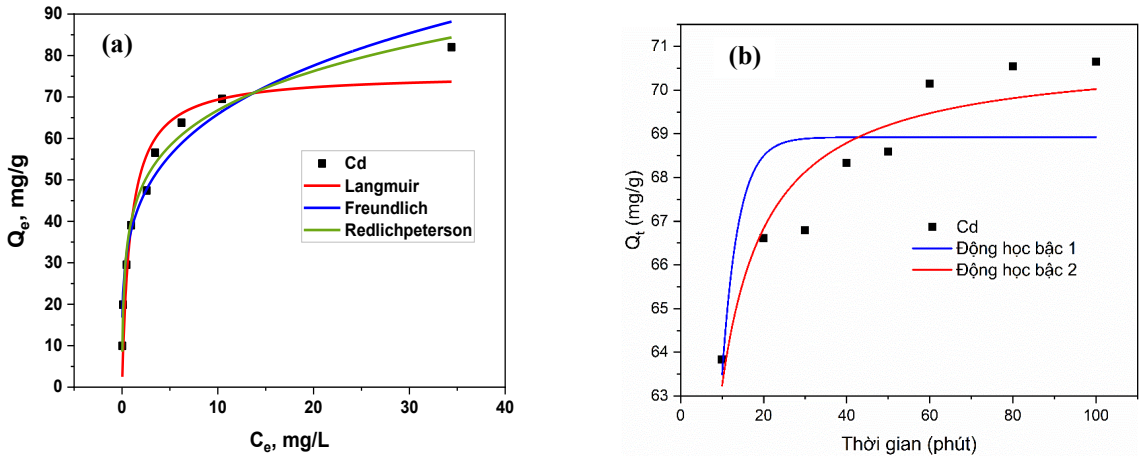
Dựa trên kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ Cd^{2+} trong điều kiện sau: nồng độ Cd^{2+} = 50 mg/L, nhiệt độ (T) = 25 °C, pH = 6,48, khối lượng bột HAp = 0,05 g, đồ thị của phương trình động học giả bậc nhất (theo phương trình (7)) và phương trình động học giả bậc hai (theo phương trình (8)) đã được xây dựng, và kết quả được thể hiện trong hình 3b và bảng 1. Mô hình giả bậc hai cho giá trị R^2 cao hơn (0,8944) và SSE nhỏ hơn (4,1189) so với mô hình giả bậc nhất (R^2 = 0,6010 và SSE = 15,5575), với giá trị Q_e được tính toán là 70,869 $mg.g^{-1}$, gần với dữ liệu thực nghiệm (70,648). Kết quả đo được cho thấy, sự hấp phụ Cd^{2+} được mô tả tốt hơn bởi mô hình giả bậc hai. Kết quả này phù hợp với một số tài liệu đã được công bố về động học hấp phụ kim loại nặng lên bề mặt vật liệu trên cơ sở HAp [5,14,16-19]. Sự phù hợp vượt trội của mô

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027

hình giả bậc hai cho thấy rằng quá trình hấp phụ thể hiện tương tác hóa học liên quan đến sự cho electron, liên kết cộng hóa trị hoặc trao đổi ion giữa các ion kim loại và các nhóm chức trên bề mặt HAp hơn là bởi sự khuếch tán đơn giản hoặc sự chuyển khối.



Hình 2: Ảnh hưởng của khối lượng bột HAp (C = 50 mg/L, t = 60 phút; pH = 6,48, T = 25 °C) (a) và nồng độ Cd^{2+} ban đầu (m_{HAp} = 0,05 g, $t_{tiếp\ xúc}$ = 60 phút; pH = 6,48, T =25 °C) (b) đến khả năng hấp phụ của HAp

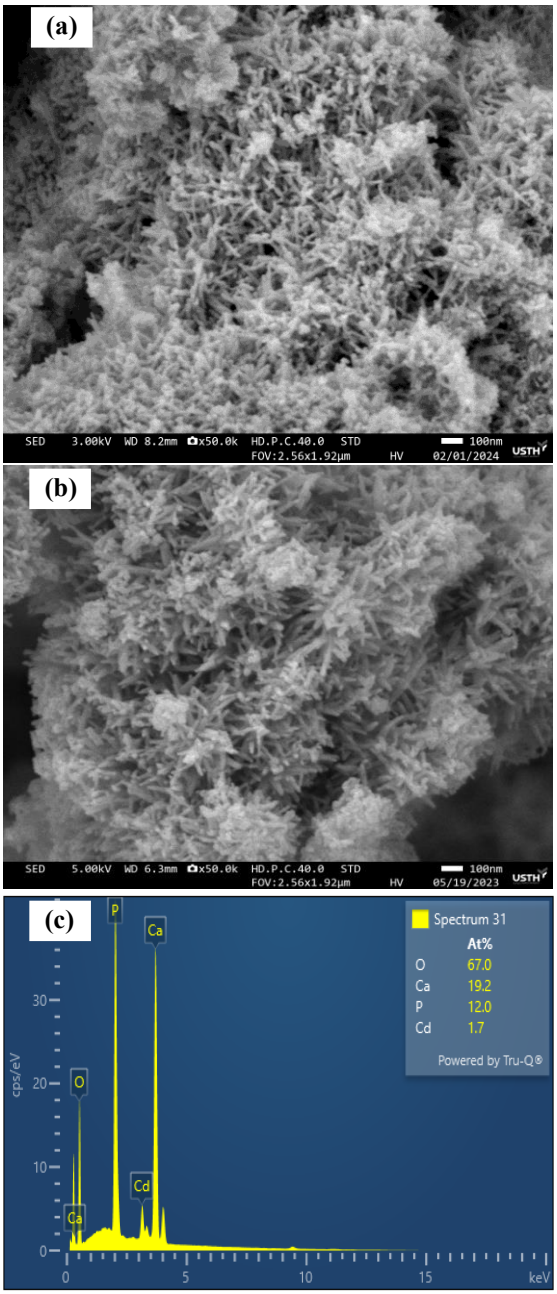


Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của Cd^{2+} theo mô hình Langmuir, Freundlich và Redlich–Peterson (a) và động học của quá trình hấp phụ Cd^{2+} lên HAp theo phương trình giả bậc 1 và giả bậc 2 (b)

Bảng 1: Các hằng số thực nghiệm tính toán theo các phương trình Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson và các mô hình động học giả bậc 1, giả bậc 2

Langmuir				Freundlich				Redlich-Peterson				
Q_m	K_L	R^2	SSE	n	K_F	R^2	SSE	K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	SSE
75,62 ±5,21	1,106 ±0,342	0,9097	361,666	4,226 ±0,372	38,18 ±1,95	0,9593	162,837	430,72 ±164,77	9,632 ±4,138	0,819 ±0,021	0,9849	51,646
Mô hình động học giả bậc 1				Mô hình động học giả bậc 2								
Q_e ($mg.g^{-1}$)	k_1 ($phút^{-1}$)	R^2	SSE	Q_e ($mg.g^{-1}$)	k_2 (g/mg/phút)	R^2	SSE	Q_e thực nghiệm ($mg.g^{-1}$)				
68,920	0,254	0,6010	15,558	70,869	0,0117	0,8944	4,1189	70,648				

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027



Hình 4: Hình ảnh SEM của vật liệu HAp ban đầu (a), HAp sau hấp phụ Cd^{2+} (b) và EDX của HAp sau hấp phụ Cd^{2+} (c)

Khả năng hấp phụ của các vật liệu trên cơ sở HAp đối với Cd^{2+} thay đổi đáng kể tùy thuộc vào bản chất vật liệu, phương pháp tổng hợp và sự biến đổi cấu trúc. Trong nghiên cứu này, HAp tổng hợp cho thấy khả năng hấp phụ tối đa Cd^{2+} (Q_m) là 75,62 $mg.g^{-1}$ thuộc nhóm các vật liệu HAp không biến tính có hiệu quả cao, cao hơn so với carbon hoạt tính từ bã mía (49,07 $mg.g^{-1}$), chất thải công nghiệp chè (11,29 $mg.g^{-1}$), vỏ đậu đen (39,99 $mg.g^{-1}$) và quặng apatite (43,94 $mg.g^{-1}$), nhưng thấp hơn so với nHAp (142,86 $mg.g^{-1}$) [5] và thấp hơn nhiều so với HAp biến tính: SEE-HAp (208,66 $mg.g^{-1}$) [1], Na-SiCHAP (129,6 $mg.g^{-1}$) [17], nHApCs (122 $mg.g^{-1}$) [18].

Cơ chế hấp phụ

Hình ảnh SEM của vật liệu HAp ban đầu, HAp sau khi hấp phụ Cd^{2+} và EDX của HAp sau khi hấp phụ Cd^{2+} thể hiện trên các hình 4a, 4b và 4c. Hình dạng của vật liệu HAp ban đầu và Cd-HAp khá giống nhau, đều có dạng hình que. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của HAp sau khi hấp phụ Cd^{2+} (Hình 4c) cho thấy các đỉnh đặc trưng của Cd-HAp. Điều này phù hợp với cơ chế hấp phụ được đề xuất như sau:

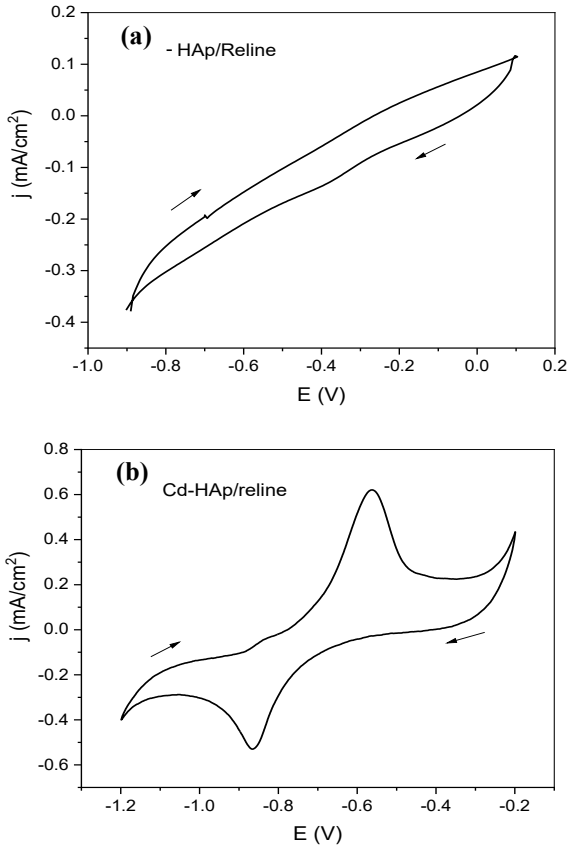
Giai đoạn đầu là sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên bề mặt HAp. Giai đoạn thứ hai có sự hòa tan một phần của HAp và sự trao đổi ion của Cd^{2+} với Ca^{2+} trong HAp hoặc sự khuếch tán của ion Cd^{2+} vào trong cấu trúc mạng của HAp tạo thành $Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ hoặc $Cd_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$. Sự hấp phụ hay sự tạo thành Cd-HAp theo hai phương trình [5,35]:

$$HA\text{-}(OH)_2 + Cd^{2+} \rightarrow HA\text{-}O_2\text{-}Cd + 2H^+ \quad (9)$$

$$HA\text{-}Ca^{2+} + Cd^{2+} \rightarrow HA\text{-}Cd^{2+} + Ca^{2+} \quad (10)$$

Khi thay thế Ca^{2+} trong tinh thể bằng Cd^{2+} thì do điện tích hai ion bằng nhau còn bán kính ion khác nhau không nhiều (R_{Cd} = 0,95 Å; R_{Ca} = 0,99 Å) nên nhìn chung cấu trúc tinh thể của vật liệu HAp không thay đổi.

Giải hấp phụ Cd^{2+} và thu hồi Cd kim loại



Hình 5: Đường CV của HAp (a) và Cd-HAp (b) trong Reline

https://doi.org/10.62239/jca.2026.027

Trên cơ sở tính chất điện hóa của Cd^{2+} trong dung môi Reline, đồng thời quét von-ampe vòng của Cd-HAp trong Reline (hình 5) cho thấy, ion kim loại Cd^{2+} có thể được giải phóng ra trong quá trình điện phân Cd-HAp và kết tủa trên bề mặt điện cực miếng Au trong nền điện li Reline. Do đó, có thể đề xuất cơ chế giải hấp phụ ion kim loại nặng Cd^{2+} từ vật liệu HAp đã hấp phụ (Cd-HAp) và thu hồi kim loại Cd bằng phương pháp kết tủa điện hóa như sau:

Giai đoạn 1: Phản ứng tạo phức của Cd^{2+} trong Cd-HAp với ion Cl^- trong Reline:

$$Cd\text{-}HAp + nCl^- \rightarrow CdCl_n^{(2-n)} + HAp$$

Giai đoạn 2: Xảy ra quá trình khử Cd^{2+} trong phức $CdCl_n^{(2-n)}$ thành kim loại Cd kết tủa trên bề mặt điện cực Au:

$$CdCl_n^{(2-n)} + 2e \rightarrow Cd + nCl^-$$

Các ion Cd^{2+} được giải hấp trong dung môi Reline bằng cách phân cực catốt (điện cực Au) ở điều kiện thích hợp: 0,1 g bột Cd-HAp với cường độ dòng điện 5 mA, thời gian điện phân 8 h tại nhiệt độ 60 °C. Hiệu suất thu hồi Cd đạt 94,12 %.

Kết luận

Vật liệu HAp tổng hợp đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ và giải hấp ion Cd^{2+} trong môi trường nước. Kết quả thu được cho thấy, tại nồng độ Cd^{2+} 50 mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 47,497 $mg.g^{-1}$ và 94.994 %. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp nhất Redlich – Peterson và tuân theo mô hình động học giả bậc 2. Quá trình giải hấp phụ Cd^{2+} và thu hồi Cd kim loại phụ thuộc vào cường độ dòng điện và thời gian điện phân. Hiệu suất thu hồi Cd đạt tới 94,12 % ở điều kiện thích hợp. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng HAp loại bỏ ion Cd^{2+} trong nước bị ô nhiễm và thu hồi kim loại Cd tránh ô nhiễm thứ phát cũng như tái sử dụng vật liệu hấp phụ.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Jiang, L. Zhao, Y. Luo, G. Jiang, X. Jie, H. Liu, J. Yang, S. Liu, Sep. Purif. Technol., 395 (2026) 137602. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2026.137602
2. Vaishali, A. Bendi, S. Singh, R. Pundeer, Next Nanotechnol., 9 (2026) 100339. https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2025.100339
3. Y. Qiu, Y. Zhang, B. Zhu, Z. Yang, X. Yang, J. Wang, X. Wang, Q. Shen, P. Cheng, D. Du, C. Ke, Y. Pan, L. Wang, Z. Li, Process Saf. Environ. Prot., 204 (2025) 108085. https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.108085
4. K. Viipsi, S. Sjöberg, K. Tõnsuaadu, A. Shchukarev, J. Hazard. Mater., 252-253 (2013) 91-98. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.034
5. I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, Arab. J. Chem., 5 (2012) 439-446. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022
6. M. S. Fernando, R. M. de Silva, K. M. N. de Silva, Appl. Surf. Sci., 351 (2015) 95-103. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.092
7. N. P. Raval, P. U. Shah, N. K. Shah, J. Environ. Manage., 179 (2016) 1-20. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045
8. W. Wei, R. Sun, J. Cui, W. Zhenggui, Desalination, 263 (2010) 89-96. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.043
9. D. Zhang, H. Luo, L. Zheng, K. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Feng, J. Hazard. Mater., 241-242 (2012) 418-426. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.066
10. H. Hou, R. Zhou, P. Wu, L. Wu, Chem. Eng. J., 211-212 (2012) 336-342. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.100
11. S. Hokkanen, E. Repo, L. J. Westholm, S. Lou, T. Sainio, M. Sillanpää, Chem. Eng. J., 252 (2014) 64-74. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.101
12. S. Pai, S. M. Kini, R. Selvaraj, A. Pugazhendhi, J. Water Process Eng., 38 (2020) 101574. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574
13. Y. Feng, J.-L. Gong, G.-M. Zeng, Q.-Y. Niu, H.-Y. Zhang, C.-G. Niu, J.-H. Deng, M. Yan, Chem. Eng. J., 162 (2010) 487-494. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.049
14. R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, C. Xing, D. Wang, Catal. Today, 139 (2008) 94-99. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.011
15. P. T. Nguyen, X. T. Nguyen, T. V. Nguyen, T. T. Nguyen, T. Q. Vu, H. T. Nguyen, N. T. Pham, T. M. T. Dinh, J. Chem., 2020 (2020) 6527197. https://doi.org/10.1155/2020/6527197
16. F. Fernane, M. O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadioui, H. Lounici, M. Fedoroff, Mater. Charact., 59 (2008) 554-559. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.04.009
17. A. Oulguidoum, H. Bouyarmane, A. Laghzizil, J.-M. Nunzi, A. Saoiabi, Colloid Interface Sci. Commun., 30 (2019) 100178. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100178
18. T. A. Salah, A. M. Mohammad, M. A. Hassan, B. E. El-Anadouli, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 45 (2014) 1571-1577. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.10.008
19. R. Zeng, W. Tang, C. Ding, L. Yang, D. Gong, Z. Kang, Z. He, Y. Wu, J. Solid State Chem., 280 (2019) 120960. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120960
20. T. T. T. Pham, T. P. Nguyen, T. N. Pham, T. P. Vu, D. L. Tran, H. Thai, T. M. T. Dinh, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol., 4 (2013) 035014. https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035014
21. T. T. T. Van, B. N. T. Tram, V. Van Toi, T.-H. Nguyen, 5th International Conference on Biomedical Engineering in Vietnam, Springer International Publishing (2015) 332-335.
22. P. T. Kien, H. D. Phu, N. V. V. Linh, T. N. Quyen, N. T. Hoa, Adv. Exp. Med. Biol., 1077 (2018) 343-354. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0947-2_18
23. B. X. Vương, T. Hoai Linh, Metall. Mater. Eng., 25 (2019) 47-58. https://doi.org/10.30544/410
24. P. X. Núi, P. T. Ngân, N. T. Hoa, T. T. T. Hương, N. T. P. Lan, T. T. V. Thi, Vietnam J. Catal. Adsorpt., 8 (2019) 75-81. https://jca.edu.vn/index.php/jca/article/view/580

25. Q.-P. Ho, T.-D. Tao, L.-H. Huynh, M.-J. Wang, Green Process. Synth., 9 (2020) 37-47. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0005
26. D. V. H. Thien, N. T. B. Thuyen, T. T. B. Quyen, N. H. Chiem, V. P. D. Thuy, P. H. Viet, Vietnam J. Sci. Technol. Eng., 63(1) (2021) 3-6. https://doi.org/10.31276/VJSTE.63(1).03-06
27. N. K. Nga, N. T. Thuy Chau, P. H. Viet, Colloids Surf. B Biointerfaces, 172 (2018) 769-778. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.039
28. H. D. Linh, C. P. Anh, C. Viet, L. T. H. Phong, N. X. Hoan, VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol., 37 (2021) 35-43. https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5110
29. H. T. Nguyen, P. T. Dang, Mater. Sci. Forum, 991 (2020) 159-165. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.991.159
30. L. Thi Duyen, C. Tien Dung, D. Thi Mai Thanh, N. Thu Phuong, Polyhedron, 261 (2024) 117126. https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117126
31. D. T. Le, T. P. T. Le, H. T. Do, H. T. Vo, N. T. Pham, T. T. Nguyen, H. T. Cao, P. T. Nguyen, T. M. T. Dinh, H. V. Le, D. L. Tran, J. Chem., 2019 (2019) 8620181. https://doi.org/10.1155/2019/8620181
32. L. T. P. Thao, L. T. Duyen, Vietnam J. Catal. Adsorpt., 13 (2024) 123-128. https://doi.org/10.62239/jca.2024.022
33. H. N. Tran, E. C. Lima, R.-S. Juang, J.-C. Bollinger, H.-P. Chao, J. Environ. Chem. Eng., 9 (2021) 106674. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674
34. W. Dou, Z. Deng, J. Fan, Q. Lin, Y. Wu, Y. Ma, Z. Li, Appl. Clay Sci., 229 (2022) 106693. https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106693
35. A. Corami, F. D'Acapito, S. Mignardi, V. Ferrini, Mater. Sci. Eng. B, 149 (2008) 209-213. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.006