

بررسی اثر pH در حذف یون مس از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت

ایرج کاظمی نژاد*، ثنا احمدی زاده

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

چکیده

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. نانوذرات ساخته شده با استفاده از دستگاه‌های الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها ساختار هگزاگونال هیدروکسی آپاتیت و تتراگونال مگمایت را تأیید کردند. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که در هر دو نمونه، نانوذرات تهیه شده تقریباً کروی شکل و اندازه میانگین آن‌ها برای نانوذرات آهن اکسید و آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به ترتیب 16 ± 2 nm و 19 ± 2 nm است. منحنی پسماند نمونه‌ها نشان داد که در نمونه‌های تهیه شده، نیروی وادارندگی تقریباً صفر بوده و نانوذرات خاصیت ابرپارامغناطیس از خود نشان دادند. میزان مغناطش اشباع در نانوذرات آهن اکسید $14/98$ emu/g بود، در حالی که این میزان در نانوذرات آهن اکسید / هیدروکسی آپاتیت به $2/83$ emu/g کاهش یافت. در نهایت نانوذرات تهیه شده به‌عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس از محیط‌های آبی به‌کارگرفته شدند و به‌منظور مقایسه قابلیت حذف یون‌های مس توسط نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت از محیط‌های آبی، بازده و ظرفیت جذب یون‌های مس در pH های مختلف محلول توسط این نانوذرات تعیین گردید.

کلیدواژگان: نانوذرات، هیدروکسی آپاتیت، هم‌رسوبی، فلزات سنگین، آهن اکسید، مس

و کاهش به‌عنوان جاذبی مهم برای پاک‌سازی انواع پساب‌های صنعتی از جمله فلزات سنگین تبدیل شده است [۲ و ۳]. هرچند گزارشاتی مبنی بر ظرفیت جذب بالای هیدروکسی آپاتیت در جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی وجود دارد [۴]، اما مشکل اساسی برای استفاده از این جاذب قوی، جداسازی این جاذب بعد از جذب آلاینده است. از میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات آهن اکسید به‌علت سهولت ساخت، امکان عامل‌دارکردن و پوشش‌دار کردن این نانوذرات و نیز در مواردی دارا بودن خواص ابرپارامغناطیس نسبت

مقدمه

هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ و علامت اختصاری HAP به‌عنوان مهم‌ترین عضو خانواده کلسیم فسفات‌ها و اصلی‌ترین ماده معدنی تشکیل دهنده استخوان، عاج و مینای دندان علاوه بر کاربردهای وسیعی که در زمینه پزشکی دارد [۱]، با استفاده از قابلیت جای‌گیری انواع فلزات سنگین در ساختار بلوری خود، زیست‌سازگاری بالا، حلالیت بسیار کم در آب و پایداری بالا در برابر شرایط اکسایش

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی و استفاده از آن‌ها در جذب یون مس.

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولی (g/mol)
کلسیم نترات چهارآبه	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۲۳۶٫۱۵
دی‌آمونیم هیدروژن فسفات	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	۱۳۲٫۰۷
آهن کلرید چهارآبه	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۱۹۸٫۸۱
آهن کلرید شش‌آبه	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۲۷۰٫۳
هیدروکسید آمونیوم	$\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$	۳۵٫۰۴
مس نترات سه‌آبه	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	۲۴۱٫۶۰
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶٫۴۶

تهیه نانوذرات آهن اکسید

به $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به نسبت مولی ۲ به ۱ در ۳۰ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده تحت اتمسفر ازت (N_2) در دمای اتاق حل شدند، سپس محلول $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ تحت چرخش هم‌زن مکانیکی به صورت قطره‌قطره در دمای اتاق تا رسیدن به $\text{pH}=11$ به محلول فوق اضافه گردید. پس از مدت زمان ۲ ساعت رسوب حاصل شستشو داده شد و در دمای 150°C خشک شده و آسیاب گردید.

به حالت توده، مسیری مناسب را برای فناوری جداسازی مغناطیسی آلاینده‌ها فراهم می‌آورد [۵]. تاکنون فعالیت‌های زیادی از جمله: روش‌های بیولوژیکی [۶]، فرآیندهای غشایی [۷]، الکترودیالیز [۸]، تبادل یونی [۹]، ترسیب شیمیایی [۱۰] و اسمز معکوس [۱۱]، برای جذب و جداسازی فلزات سنگین و کاهش اثرات سمی آن‌ها انجام شده است. بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی از قبیل هزینه‌های بالای عملیاتی، حجم لجن بالا و تولید آلودگی‌های ثانویه و زمان‌بر بودن می‌باشند، بنابراین ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی سریع و آسان آلاینده مورد نیاز است. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ای که باعث ظهور هرچه بیشتر فناوری نانو شده است، نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است. به دلیل این ویژگی برجسته و دیگر خواص منحصر به فرد، نانو ذرات می‌توانند پتانسیل بالایی در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده داشته باشند. مس یکی از فلزاتی است که به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع مانند: صنایع آبکاری فلزات، تولید کود شیمیایی، تولید چوب و صنعت رنگدانه مورد استفاده قرار می‌گیرد. توسعه سریع این صنایع منجر به تجمع یون مس در محیط زیست شده و به‌علت ماندگاری زیاد در محیط زیست و غیر قابل تجزیه بودن، مقادیر بالای آن منجر به آسیب‌های جدی به سلامت انسان و محیط زیست می‌شود [۱۲].

کارهای آزمایشگاهی

مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت نانوذرات آهن اکسید و هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی و استفاده از آن‌ها در جذب یون مس از محیط آبی در جدول (۱) نشان داده شده است.

آزمایش جذب یون‌های مس با نانوذرات تهیه شده، با استفاده از آزمایش‌های پیمانه‌ای انجام شد این بررسی در ظروف حاوی ۵۰ mL محلول یون مس با غلظت $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ، مقدار 0.125 گرم از نانوذرات اضافه شد. سپس این نمونه‌ها بر روی دستگاهی با دور 150rpm به لرزه در آمدند. کلیه آزمایش‌های جذب، در دمای $25 \pm 2^\circ\text{C}$ انجام شد. بعد از گذشت زمان یک ساعت، نانوذرات با استفاده از یک آهن‌ربای مغناطیسی قوی جدا شدند. پس از صاف کردن کلیه نمونه‌ها، غلظت یون مس باقی‌مانده توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای قرائت گردید. به منظور محاسبه درصد حذف و ظرفیت جذب نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی‌آپاتیت از روابط ۱ و ۲ استفاده گردید [۱۶ و ۱۷]:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad 1$$

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad 2$$

در این روابط R درصد حذف (بازده جذب) نانوذرات، C_0 غلظت اولیه یون‌های مس برحسب میلی‌گرم بر لیتر، C غلظت ثانویه یون‌های مس در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر، q مقدار یون جذب شده برحسب میلی‌گرم بر گرم، m جرم جاذب برحسب گرم و V حجم محلول برحسب لیتر می‌باشد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی‌آپاتیت را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که قله‌های پراش در توافق با داده‌های نظری کارت استانداردهای (ICSD ۰۱-۰۷۴-۰۵۶۶) مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار هگزگونال (P63/m) و (ICSD ۰۱-۰۱۳-۰۵۶۶) مربوط به مگمایت با ساختار

تهیه نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/

هیدروکسی‌آپاتیت

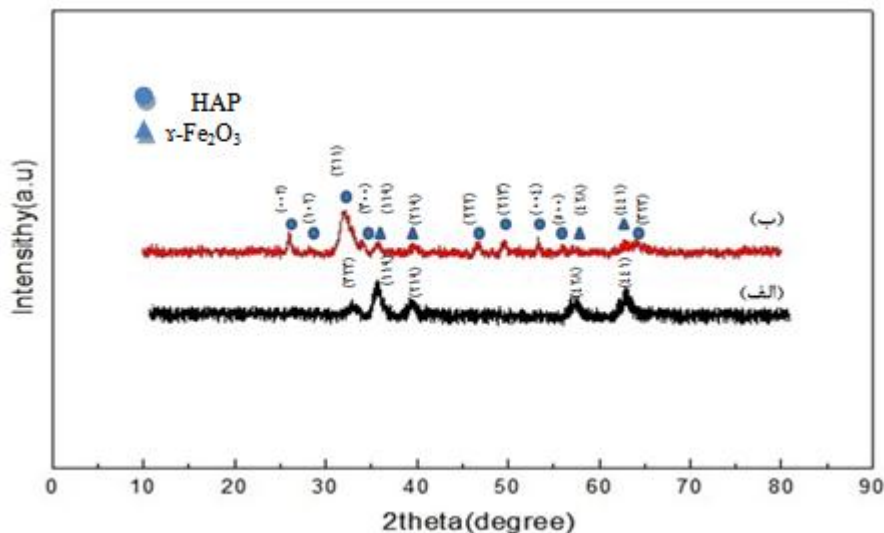
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به نسبت مولی ۲ به ۱ در ۳۰ میلی‌لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده تحت اتمسفر ازت (N_2) در دمای اتاق حل کرده و تا رسیدن به $\text{pH}=11$ محلول NH_4OH تحت چرخش همزن مکانیکی، به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه گردید. سپس ۱۰۰ mL محلول حاوی 337mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و 20mmol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ که pH آن بر روی ۱۱ تنظیم شده است، به صورت قطره‌قطره تحت چرخش هم‌زن مکانیکی به رسوب فوق اضافه گردید [۱۳]. در این مرحله، تنظیم سوسپانسیون حاوی کلسیم و فسفات از اهمیت زیادی برخوردار است، در صورت تنظیم pH سوسپانسیون در محدوده اسیدی، احتمال تشکیل هسته‌های آمورف و یا ورود فازهای دیگر کلسیم فسفات، مانند اکتاکلسیم فسفات ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و دی‌کلسیم فسفات ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) افزایش و احتمال تشکیل ساختارهایی با ریخت نواری و میله‌ای شکل وجود خواهد داشت [۱۴ و ۱۵]. رسوب فوق به مدت ۲ ساعت در دمای 100°C در آون حرارت داده شد. این دما مشابه دمای اصلاح هیدروترمالی می‌باشد [۱۴]. رسوب قهوه‌ای رنگ به دست آمده در مدت زمان ۲۴ ساعت بدون حرکت در دمای اتاق قرار داده شد (زمان پیرسازی)، سپس رسوب فوق با استفاده از آهن‌ربا جمع آوری شده و پس از چندین مرتبه شستشو، در دمای 100°C خشک گردید.

جذب یون‌های مس با استفاده از نانوذرات

آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/

هیدروکسی‌آپاتیت در محیط آبی

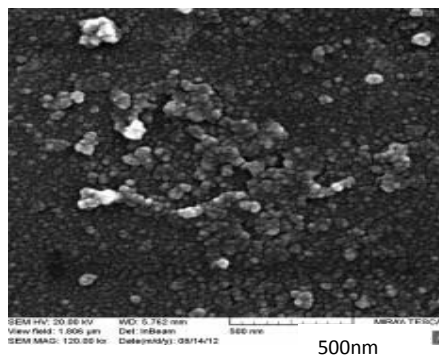
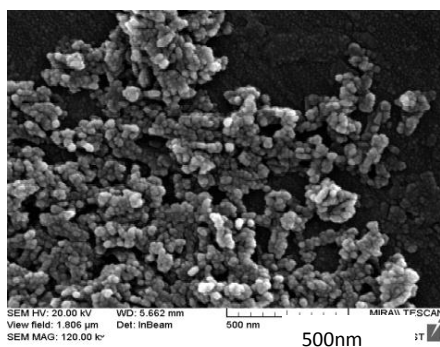
تتراگونال هستند. همان طور که ملاحظه می شود تقریباً هیچ گونه قله اضافی مبنی بر وجود ناخالصی در نمونه ها مشاهده نمی شود.



شکل ۱. الگوی پراش پرتوی ایکس الف) نانوذرات آهن اکسید، ب) نانوکامپوزیت های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت.

میانگین اندازه ذرات برای نانوذرات آهن اکسید 16 ± 2 نانومتر و برای نانوکامپوزیت های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت 19 ± 2 نانومتر می باشد. این افزایش اندازه در نانوکامپوزیت های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت نسبت به نانوذرات آهن اکسید می تواند به علت پوشیده شدن سطح نانوذرات آهن اکسید به هیدروکسی آپاتیت باشد.

شکل ۲ تصاویر FESEM دو نمونه نوعی نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت را نشان می دهد. همان گونه که در تصاویر دیده می شود، نمونه های تهیه شده تقریباً کروی شکل و در برخی نواحی کلوخه ای شکل هستند. کلوخه ای شدن ذرات می تواند در اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش انرژی سطحی ذرات باشد.

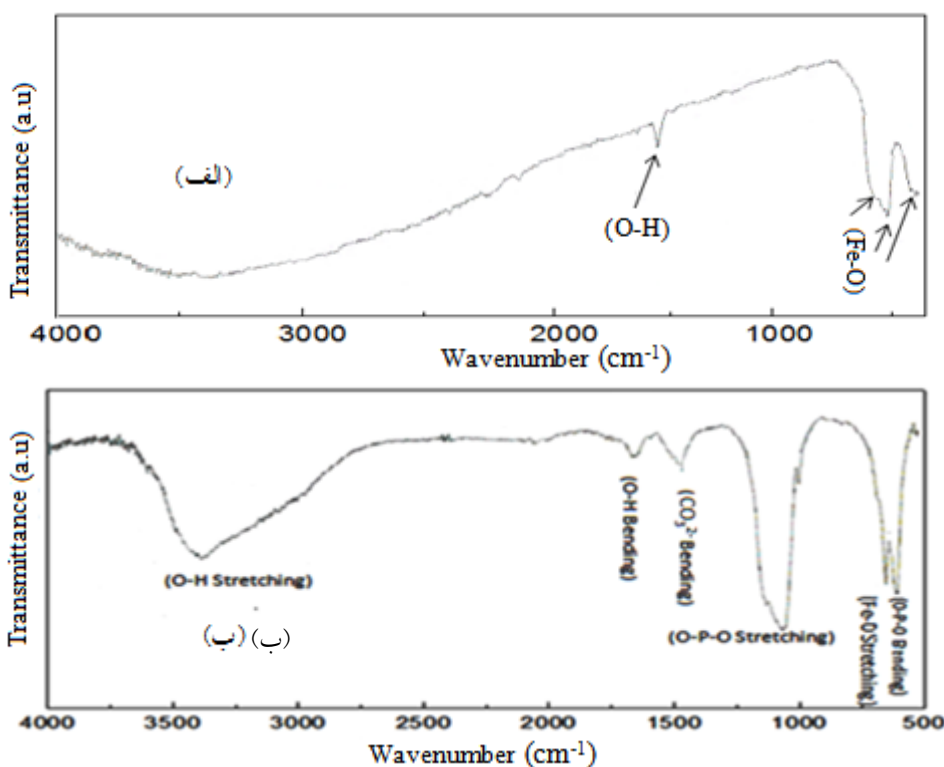


(ب)

شکل ۲. تصاویر FESEM الف) نانوذرات اکسید آهن، ب) نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/ هیدروکسی آپاتیت.

می‌باشد. قله‌های جذبی کوچک و پهن مشاهده شده در ناحیه تقریبی 883cm^{-1} و 1500cm^{-1} مربوط به حرکات کششی گروه کربنات است که به‌طور معمول در مقادیر اندک در ساختار هیدروکسی آپاتیت ظاهر می‌شود. قله‌های مشاهده شده در نواحی تقریبی 1022cm^{-1} تا 1100cm^{-1} مربوط به حرکات کششی نامتقارن پیوندهای O-P-O در گروه فسفات می‌باشند. قله پهن ظاهر شده در محدوده 3000cm^{-1} تا 3500cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده است [۱۸]. مطالعه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نشان می‌دهد که پیوندهای لازم در ساختار نمونه‌های تهیه شده شکل گرفته است.

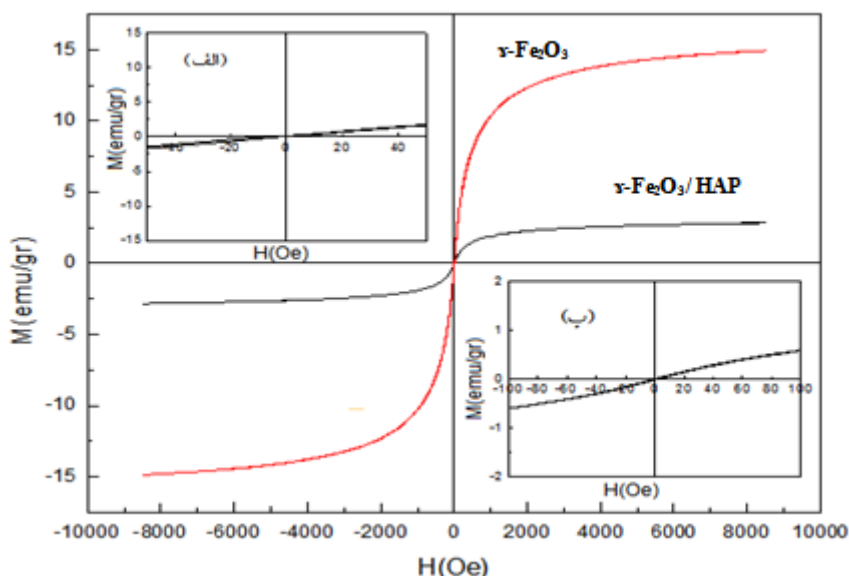
به‌منظور تأیید تشکیل پیوندها در ساختار نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها انجام شد. شکل ۳ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات ساخته شده را نشان می‌دهد. در شکل الف) قله‌های جذبی مشاهده شده در نواحی تقریبی 441cm^{-1} ، 561cm^{-1} و 637cm^{-1} مربوط به حرکات کششی پیوند Fe-O در ساختار مگمایت و قله جذبی ظاهر شده در ناحیه تقریبی 1620cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده، می‌باشند. در شکل ب) قله جذبی مشاهده شده در 566cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی پیوندها در گروه فسفات



شکل ۳. طیف FT-IR الف) نانوذرات آهن اکسید، ب) نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت.

منحنی پسماند نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد.

خواص مغناطیسی نانوذرات تهیه شده توسط دستگاه VSM در دمای اتاق و در گستره $0 \leq H \leq 10000$ Oe مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴



شکل ۴. حلقه پسماند مغناطیسی الف) نانوذرات آهن اکسید، ب) نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت.

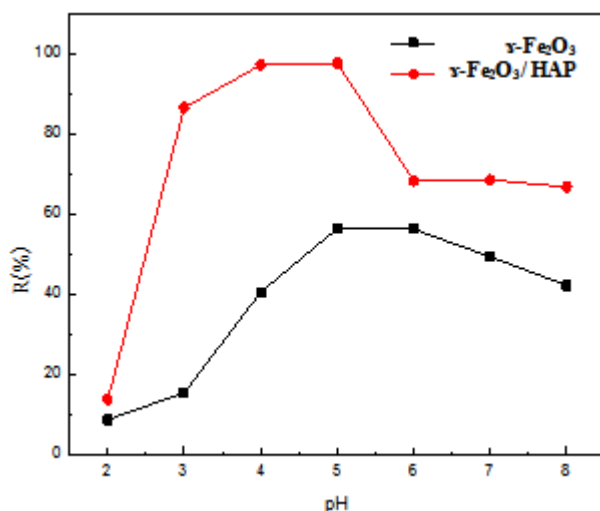
[۱۸]. با توجه به اهمیت نانوذرات ابرپارامغناطیس در کاربردهای زیست محیطی و اهمیت بازیافت این نانوذرات به منظور استفاده مجدد از آنها، رفتار ابرپارامغناطیسی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. رفتار ابرپارامغناطیسی نانوذرات را قادر می‌سازد که بعد از حذف میدان مغناطیسی خاصیت مغناطیسی خود را از دست بدهند که این خاصیت جداسازی مغناطیسی را با استفاده از یک میدان خارجی ضعیف در مدت زمانی کوتاه امکان پذیر می‌سازد [۲۰].

استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به عنوان جاذب یون‌های مس از محیط آبی

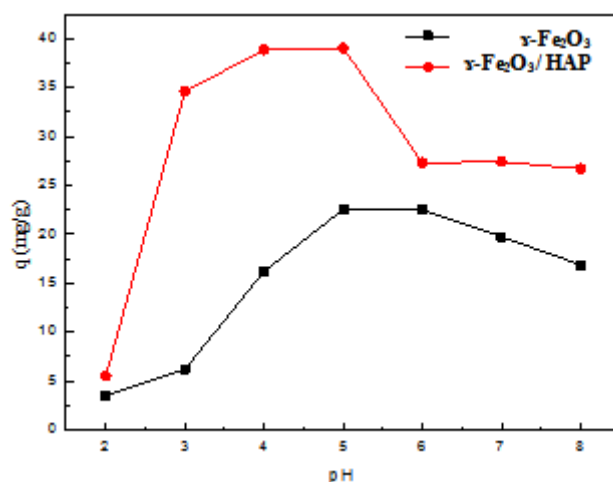
همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه‌های ساخته شده نیروی وادارندگی تقریباً صفر است، که نشان‌دهنده رفتار ابرپارامغناطیس نانوذرات می‌باشد. هنگامی که اندازه یک ذره به پایین تر از یک مقدار بحرانی کاهش می‌یابد (50 nm)، ذرات فرومغناطیس ناپایدار می‌شوند. با کاهش اندازه ذره به مقیاس نانو، انرژی سطح فوق‌العاده بزرگ خواهد شد و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای تغییر خودبه‌خودی جهت پلاریزاسیون حوزه‌ها را فراهم می‌شود [۱۹]. همان‌طور که مشخص است، مقدار مغناطش اشباع در نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به ترتیب 14.98 emu/g و 2.83 emu/g می‌باشد، که این کاهش در اشباع به دلیل پوشیده شدن سطح نانوذرات آهن اکسید با هیدروکسی آپاتیت دیامغناطیس است

آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت در گستره pH محلول ۴ تا ۵، ۹۹/۷ درصد و ۳۹mg/g می‌باشد. در نانوذرات آهن اکسید یون‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات، امکان جذب یون‌های مس را فراهم می‌آورد. این در حالی است که در نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت علاوه بر جذب یون‌های مس توسط گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوذرات، امکان جایگزینی یون‌های مس با یون‌های کلسیم موجود در ساختار هیدروکسی آپاتیت نیز وجود دارد [۲۱]. بنابراین بازده جذب آن نسبت به نانوذرات آهن اکسید افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر میزان pH، آنیون‌های OH⁻ محیط افزایش می‌یابند. در نتیجه رقابت آن‌ها با جذب در جذب یون‌های مس افزایش یافته و تشکیل مجموعه‌های هیدروکسیلی Cu(OH)⁺ داده، که این امر باعث کاهش جذب یون‌های مس توسط جاذب خواهد شد [۱۳]. در هر دو نمودار، ملاحظه می‌شود که بازده جذب و ظرفیت جذب نانوذرات در pH بالاتر از ۶ برای نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد.

اتصال یون‌های فلزی به گروه‌های سطحی به شدت به pH وابسته است. لذا pH محلول آبی پارامتر بسیار مهمی در فرآیند جذب یون‌های مس می‌باشد. بنابراین با تغییر pH محلول و ثابت نگه داشتن پارامترهایی نظیر غلظت اولیه یون‌های مس، زمان لرزاندن و مقدار جاذب، ظرفیت جذب و بازده جذب یون‌های مس توسط نانوذرات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ و ۶ به ترتیب منحنی بازده جذب و ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ و ۶ در pH محلول‌های اسیدی ۲ تا ۳، بار سطحی جاذب مثبت بوده که سبب دفع یون‌های Cu²⁺ خواهد شد. همچنین رقابتی بین یون‌های H⁺، موجود در محیط و یون‌های Cu²⁺ برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد که باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد. با افزایش pH محلول و کاهش یون‌های H⁺، بازده جذب و به دنبال آن ظرفیت جذب نانوذرات افزایش می‌یابد، به طوری که برای نانوذرات آهن اکسید بیشترین میزان بازده جذب و ظرفیت جذب در گستره pH محلول ۵ تا ۶ به ترتیب ۵۶/۴۲ درصد و ۲۲/۵mg/g و برای نانوکامپوزیت‌های



شکل ۵. منحنی بازده جذب یون‌های مس نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت.



شکل ۶. منحنی ظرفیت جذب نانوذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت.

به نانوذرات آهن اکسید می باشد. جاذب های سطحی معدنی نسبت به گونه های کربن فعال و یا جاذب های پلیمری پیوند ضعیف تری را بین واحدهای جذب کننده و گونه های جذب شونده برقرار می کنند. به علاوه این جاذب ها از پایداری گرمایی به مراتب بالاتری نیز برخوردارند. به همین دلیل می توان این جاذب ها را به راحتی بازیابی نمود [۳].

منابع

- [1] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, L. Nasiri, Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application, *Dental Materials* 26 (2011) 471–482.
- [2] A. Corami, S. Mignardi, Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008) 402–408.
- [3] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, Study the adsorption Of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 231-240.
- [4] I. Smiciklas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, Removal of Co²⁺ from aqueous solutions

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات آهن اکسید مگمایت و نانوکامپوزیت های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به روش هم رسوبی ساخته شدند. تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده، نانوذرات تقریباً کروی شکل و در برخی مناطق کلوخه ای با اندازه میانگین 16 ± 2 و 19 ± 2 نانومتر را نشان دادند. اندازه گیری های مغناطیسی، ابرپارامغناطیسی بودن نمونه ها را تأیید کرد. مغناطش اشباع نمونه ها در نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت به ترتیب $14/98$ emu/g و $2/83$ emu/g می باشد. بررسی نتایج حاصل از کاربرد این نانوذرات به عنوان جاذب یون های مس نشان داد که بیشترین بازده جذب و ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به ترتیب $56/42$ درصد و $22/5$ mg/g مربوط به pH 5 تا 6 و بیشترین بازده جذب و ظرفیت جذب نانوکامپوزیت های اکسید آهن/هیدروکسی آپاتیت $99/7$ درصد و 39 mg/g مربوط به pH 4 تا 5 می باشد، که نشان دهنده قابلیت بالای جذب یون های مس توسط این نانوذرات نسبت

- Oxygen, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 1249-1256.
- [14] M. Sadat- Shojai, M.T. Khorasani, A. Jamshidi, Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles a-taguchi experimental design approach, *Journal of Crystal Growth* 361 (2012) 73-84.
- [15] B. Viswanath, N. Ravishankar, Controlled synthesis of plate-shaped hydroxyapatite and implications for the morphology of the apatite phase in bone, *Biomaterials* 29 (2008) 4855-4863.
- [16] T. Santhia, S. Manonmanib, T. Smitha, Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the Annona squamosa seed by adsorption, *Orbital-the Electronic Journal of Chemistry* 2 (2010) 101-117.
- [17] L. Dong, Z. Zhu, Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 827-834.
- [18] D. Gopi, M. Thameem Ansari, E. Shinyjoy, Synthesis and spectroscopic characterization of magnetic hydroxyapatite nanocomposite using ultrasonic irradiation, *Spectrochimical Acta Part A* 87 (2012) 245-250.
- [19] N.A. Spaldin, *Magnetic materials Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, (2011).
- [20] Z. Peng, Y.X. Gong, C.J. Zhang, Recyclable Fe₃O₄/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 117-121.
- [21] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Catalysis Today* 139 (2008) 94-99.
- by hydroxyapatite, *Water research* 40 (2006) 2267 - 2274.
- [5] S. Laurent, D. Forge, and M. Port, A. Roch, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical Reviews* 108 (2008) 2064-2110.
- [6] S.H. Hasan, P. Srivastava, Batch and continuous biosorption of Cu²⁺ by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3313-3321.
- [7] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers, *Desalination* 161 (2004) 295-303.
- [8] U.B. Ogutveren, S. Koparal, E. Ozel, Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater *Journal of Environmental Science and Health A* 32 (1997) 749-761.
- [9] M.G. da Fonseca, M.M. de Oliveora, L.N.H. Arakaki, Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 50-55.
- [10] J.S. Espana, E.L. Pamo, E.S. Pastor, J.R. Andres, J.A.M. Rubi, The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neu-tralization of acid mine waters, *Aquatic Geochemistry* 12 (2006) 269-298.
- [11] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress, Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* 217 (2007) 276-281.
- [12] H. Yong, C Man, H Zhong, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 392-399.
- [13] K. Mori, S. Kanai, Development of Ruthenium Hydroxyapatite-encapsulated superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanocrystallites as an efficient oxidation catalyst by molecular