

کاربردهای نوین هیدروکسی آپاتیت و استفاده از آن به عنوان جاذب در فرآیند تصفیه پساب‌های صنعتی

المیرا ولایی^۱، امین سالم^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، آزمایشگاه فرآیندهای صنایع شیمیایی-معدنی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

^۲ دانشیار قطب علمی رنگ، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی رنگ، تهران، ایران

دریافت: ۹۱/۰۹/۱۴ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۶

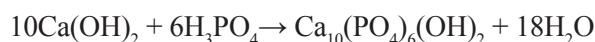
چکیده

هیدروکسی آپاتیت از قابلیت‌های مناسب و قابل توجهی به عنوان جاذب در حذف فلزات سنگین، مواد رادیواکتیو و آلاینده‌های آلی از قبیل فنول از آب و پساب‌های صنعتی برخوردار است. در مقاله حاضر کاربردهای هیدروکسی آپاتیت در صنایع شیمیایی به‌ویژه در فرآیندهای تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته و تحقیقات انجام گرفته توسط محققین در زمینه استفاده از آن به عنوان جاذب فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته است. در نهایت عوامل موثر بر میزان حذف فلزات سنگین از قبیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده، نوع فلزات سنگین، pH محلول و غلظت فلزات سنگین مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، فلزات سنگین، تصفیه فاضلاب، صنایع شیمیایی

مقدمه

آلاینده‌های آلی از قبیل فنول برخوردار است. [۳] روش‌های مختلفی برای سنتز هیدروکسی آپاتیت وجود دارد. روش رسوب‌گیری شیمیایی یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای سنتز نانو ذرات معدنی هیدروکسی آپاتیت است. روش فوق به دلیل سادگی و ارزانی، قابلیت خوبی برای صنعتی شدن دارد. با استفاده از این روش می‌توان ذرات هیدروکسی آپاتیت را با اندازه‌های نانومتری یا میکرومتری سنتز نمود. یک روش معمول که روش تجاری سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت نیز هست بر اساس واکنش زیر صورت می‌گیرد:



در واکنش فوق مواد اصلی شامل کلسیم هیدروکسید و

هیدروکسی آپاتیت با علامت اختصاری HAp که به‌عنوان مهم‌ترین عضو خانواده کلسیم فسفات‌ها شناخته می‌شود، یک ماده معدنی با فرم طبیعی کلسیم آپاتیت به فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ می‌باشد. هیدروکسی آپاتیت به‌علت مشابهت ساختار و ترکیب شیمیایی با بخش معدنی استخوان و دندان و بیوسازگاری بسیار بالا دارای کاربردهای زیادی در شاخه پزشکی و دندانپزشکی می‌باشد. [۱ و ۲] از کاربردهای بسیار مهم دیگر هیدروکسی آپاتیت استفاده از آن برای تصفیه فاضلاب است؛ که به دلیل وجود مناطق سطحی واکنش پذیر گوناگون بر روی آن، از توانایی‌های مشخصی برای جذب فلزات سنگین و

*A_salem@iust.ac.ir

صنعتی استفاده کرد. در واقع ذرات معدنی هیدروکسی آپاتیت توانایی پاک‌سازی محیط را از انواع فلزات سنگین خطرناک همچون سرب، کادمیوم، روی، آرسنیک، وانادیم و اورانیوم را داراست. حذف فلزات سنگین از طریق جایگزینی آنها با یون‌های کلسیم موجود در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت انجام می‌گیرد. در عین حال، امکان جایگزینی یون‌های هیدروکسیل موجود در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت با یون‌های فلوراید (و همچنین کلراید) نیز وجود دارد. از این خاصیت می‌توان برای حذف یون‌های فلوراید از آب‌ها استفاده کرد. توانایی بالای هیدروکسی آپاتیت برای تعویض یون‌ها، آن را به یک ماده مهم برای پاک‌سازی انواع پساب‌های صنعتی از فلزات سنگین تبدیل نموده است. علاوه بر فلزات سنگین، امروزه آلودگی‌های فنولی و مواد وابسته که توسط صنایع پلاستیک و رزین و همچنین واحدهای پتروشیمی ایجاد می‌شوند به عنوان یک مشکل زیست محیطی مطرح هستند. بنابراین پساب‌های حاوی ترکیبات فنولی بایستی قبل از ورود به محیط زیست تصفیه گردند. روش‌های سنتی برای حذف آلودگی‌های فنولی را می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم نمود: روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی و روش‌های زیستی. از بین روش‌های فوق، فرایندهای فیزیکی که بر اساس جذب سطحی استوار هستند به دلیل کارایی بالا و قیمت کمتر، برای حذف ترکیبات فنولی رایج‌تر می‌باشند. برای انجام فرایند جذب سطحی ترکیبات فنولی معمولاً از کربن فعال استفاده می‌کنند. یکی از مشکلات اصلی این مواد هزینه بالای سرمایه‌گذاری اولیه و نیاز به تعویض و بازیابی کربن فعال است. به همین دلیل در طول سال‌های اخیر دانشمندان به دنبال جایگزینی این ماده با جاذب‌های سطحی مناسب‌تر بوده‌اند. اخیراً استفاده از مواد معدنی سنتزی یا طبیعی مثل هیدروکسی آپاتیت یکی از زمینه‌های اصلی تحقیقات در این زمینه است. اصولاً جاذب‌های سطحی معدنی نسبت به گونه‌های کربن فعال و یا جاذب‌های پلیمری پیوند ضعیف‌تری را بین واحدهای جذب‌کننده و گونه‌های جذب‌شونده برقرار می‌کنند. به علاوه این جاذب‌ها از پایداری گرمایی به مراتب بالاتری نیز برخوردارند. به همین دلیل می‌توان این جاذب‌های معدنی را

ارتو فسفریک اسید هستند. [۴] تحقیقات انجام شده توسط محققان در مورد سنتز نمونه هیدروکسی آپاتیت با کلسیم هیدروکسید صنعتی و ارتو فسفریک اسید نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده از درصد خلوص بالایی برخوردار می‌باشد. و تمامی پودرهای سنتز شده در شرایط مختلف آماده‌سازی تا دمای 800°C از لحاظ حرارتی پایدار می‌باشند. و به علت بالا بودن میزان جذب سرب 188 mg/g از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد. [۵]

کاربرد هیدروکسی آپاتیت در تصفیه آب و فاضلاب

حضور فلزات سنگین در پساب‌ها و فاضلاب‌های آبی، یکی از مسائل اساسی است که باعث بروز مشکل شده و بر سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان اثر می‌گذارد. در حال حاضر توجهات زیادی در مورد پاکیزه نگهداشتن محیط زیست از انواع آلودگی‌های صنعتی وجود دارد. به همین دلیل محصولات یا فرایندهایی که بتوانند محیط زیست اطراف ما را از خطرات انواع آلودگی‌ها محافظت نمایند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش‌های رایج برای تصفیه چنین فاضلاب‌هایی، شیمیایی و زیستی است که هر یک از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌هایی دارد. امروزه فرایند جذب سطحی به‌ویژه با استفاده از کربن فعال مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است؛ زیرا برای حذف مقادیر جزئی فلزات سنگین موثر است. لیکن علیرغم استفاده زیاد، دارای معایبی از جمله سرعت آهسته جذب، هزینه بازیافت بالا، انعطاف پذیری پایین و همچنین نیاز به عوامل ایجاد کمپلکس برای بهبود عملکرد آن در حذف آلاینده‌های غیر آلی، باعث شده تا علاقه زیادی به استفاده گسترده از آن به‌ویژه در صنایع کوچک به علت غیر اقتصادی بودن وجود نداشته باشد. این مشکلات باعث شده است تا بسیاری از محققان در سال‌های اخیر به فکر تولید جاذب‌های جدیدی باشند که بتوانند جایگزین مناسبی برای کربن فعال باشند. [۶، ۷] هیدروکسی آپاتیت یکی از موادی است که می‌توان از آن برای این منظور استفاده نمود. برای مثال می‌توان از ذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان عامل یون‌زا در پساب‌های

به وسیله سرعت انحلال هیدروکسی آپاتیت که شدیداً با جذب سرب روی سطح هیدروکسی آپاتیت تحت تاثیر قرار می‌گیرد، کنترل می‌شود با این وجود تبادل یونی، فرایند مهم برای حذف فلزات معرفی شده است. اما مکانیسم انحلال و ته نشینی نیز تحت شرایط ویژه می‌تواند اتفاق بیافتد. [۱۵]

تاثیر پارامترهای مختلف روی ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت

فاکتورهای مختلف از جمله نوع فلز سنگین، شرایط آماده‌سازی هیدروکسی آپاتیت که بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هیدروکسی آپاتیت تاثیر می‌گذارد، و سایر پارامترها از قبیل غلظت فلزات سنگین، pH محلول، زمان تماس، حضور سایر ترکیبات یونی می‌توانند روی ظرفیت جذب و همچنین مکانیسم حذف فلزات سنگین توسط هیدروکسی آپاتیت تاثیرگذار باشند.

۱- تاثیر شرایط آماده‌سازی پودر بر راندمان حذف فلزات سنگین

شرایط آماده‌سازی مثل دمای سنتز، زمان پیرسازی، غلظت واکنش دهنده‌ها، شرایط همزدن، عملیات حرارتی و عوامل دیگر تاثیر زیادی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هیدروکسی آپاتیت و به تبع آن بر ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت می‌گذارد.

الف) دمای سنتز

دمای سنتز از جمله عوامل مهم تاثیرگذار روی درصد فاز کریستالی، اندازه کریستال و به تبع آن سطح ویژه پودرهای سنتز شده می‌باشد. نتایج تحقیقات انجام گرفته توسط اسمیکلاس^۳ و همکارانش (۲۰۰۴) در جذب کادمیوم توسط هیدروکسی آپاتیت نشان داد که افزایش دما باعث افزایش درصد فاز کریستالی و اندازه کریستال‌ها و کاهش مساحت سطح ویژه پودرهای سنتز شده گردیده است که این امر منجر به کاهش ظرفیت جذب کادمیوم با هیدروکسی آپاتیت می‌شود. در بین فاکتورهای مورد بررسی، دمای سنتز بیشترین تاثیر را روی ساختار و خصوصیات جذب نمونه‌های سنتز شده داشته و نمونه‌های سنتز شده در

به راحتی پس از مدتی از طریق فرایندهایی همچون شستشو با حلال و یا کلسینه کردن بازیابی نمود [۹ و ۸].

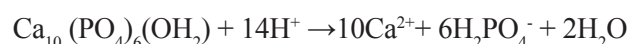
جدول (۱) میزان جذب جرمی سرب برای جاذب‌های کربن فعال و هیدروکسی آپاتیت که توسط محققان مختلف بدست آمده است را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که هیدروکسی آپاتیت ظرفیت جذب بالاتری را نسبت به کربن فعال دارا می‌باشد.

جدول ۱: ظرفیت جذب یون‌های سرب توسط جاذب‌های مختلف (mg/g)

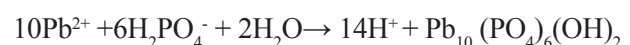
جاذب	q_{max} (mg/g)	مرجع
هیدروکسی آپاتیت	۱۸۸	[۵]
کربنات هیدروکسی آپاتیت	۹۴/۳	[۱۰]
کربن فعال	۳۱/۲	[۱۱]
هیدروکسی آپاتیت	۸۴	[۱۲]

مکانیسم حذف فلزات سنگین توسط هیدروکسی آپاتیت

به طور کلی مکانیسم‌هایی مثل جذب سطحی، مبادله یونی، انحلال آپاتیت و تشکیل فاز جدید برای جذب فلزات مختلف از محلول‌های آبی به وسیله هیدروکسی آپاتیت سنتزی پیشنهاد شده است. [۱۳ و ۱۴] زو^۱ و همکارانش دو مکانیسم غالب تشکیل کمپلکس‌های سطحی و هم رسوبی را برای حذف روی و کادمیوم توسط هیدروکسی آپاتیت پیشنهاد کردند. همچنین نشان دادند که انحلال هیدروکسی آپاتیت و ته نشینی هیدروژن فسفات مکانیسم اصلی برای حذف سرب به وسیله هیدروکسی آپاتیت در غیاب فلزات دیگر می‌باشد. این واکنش‌های شیمیایی می‌توانند طبق معادلات زیر بیان گردند:



$$\log k = 28.92$$

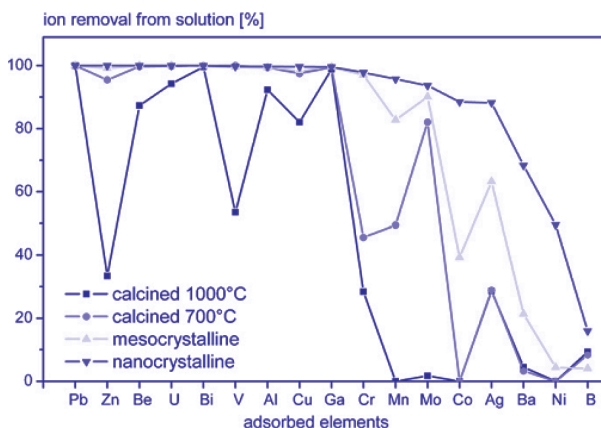


$$\log k = -8.28$$

طبق این تئوری راندمان حذف سرب توسط هیدروکسی آپاتیت

1. Xu
2. Aging time

3. Smiciklas



شکل ۱: درصد حذف فلزات سنگین توسط نمونه‌های تهیه شده هیدروکسی آپاتیت با بلورینگی مختلف [۱۷]

شده است که منجر به کاهش توانایی آنها برای جذب سطحی می‌شود. به همین دلیل سعی می‌شود که از جاذب‌های معدنی با ابعاد نانو و بلورینگی پایین استفاده شود. [۱۸] نتایج تحقیقات دی راجا^۳ و همکارانش درباره تاثیر عملیات حرارتی در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۱۰۵۰°C بر نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در حذف کادمیوم نشان داد که با تکلیس نمونه‌ها در دمایی ۹۰۰°C ماکزیمم ظرفیت جذب از ۰/۶۳۱ میلی مول بر گرم به ۰/۱۵ میلی مول بر گرم کاهش می‌یابد. در شکل (۲) تغییرات سطح ویژه و اندازه کریستال‌ها در دماهای تکلیس مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۲) نیز مشخص است کاهش در میزان جذب کادمیوم به علت کاهش سطح ویژه بوده

جدول ۲: اندازه کریستال‌ها، میزان بلورینگی و سطح ویژه نمونه‌ها تهیه شده به روش شیمی‌تر [۱۷]

HA Powder	Specific surface area(m ² /g)	Medium crystallite size ± SD [nm]	Crystallinity X _c [%]
Nanocrystalline	167.7	7±1	0
Mesocrystalline	75.9	16±3	22
Calcined at 700°C	28.8	25±5	65
Calcined at 1000°C	5.3	98±10	95

1. Stotzel
2. Calcination

3. da Rocha

دمای محیط، بیشترین ظرفیت جذب و حداکثر سطح ویژه را داشته‌اند. [۱۶]

ب) تاثیر عملیات حرارتی

چنانچه تحقیقات محققان نشان داده است، عملیات حرارتی نمونه‌های سنتز شده، از عوامل موثر بر رشد بلورینگی و افزایش اندازه ذرات می‌باشد، که می‌تواند بر ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت تاثیر بگذارد. استوزل^۱ و همکارانش در مورد ارتباط بلورینگی هیدروکسی آپاتیت با رفتار مبادله یونی آن تحقیقاتی انجام دادند در همین راستا نمونه‌های تهیه شده به روش شیمی‌تر را در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C مورد عمل تکلیس^۲ قرار دادند که نتایج سطح ویژه و میزان بلورینگی در جدول (۲) و همچنین ظرفیت حذف یون‌های سنگین توسط این پودرها در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد تکلیس نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰°C منجر به کاهش سطح ویژه از ۱۶۷/۷ متر مربع بر گرم به ۵/۳ مترمربع و افزایش بلورینگی تا ۹۵٪ می‌شود که این امر منجر به کاهش شدید در ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت برای فلزات مختلف می‌گردد. [۱۷]

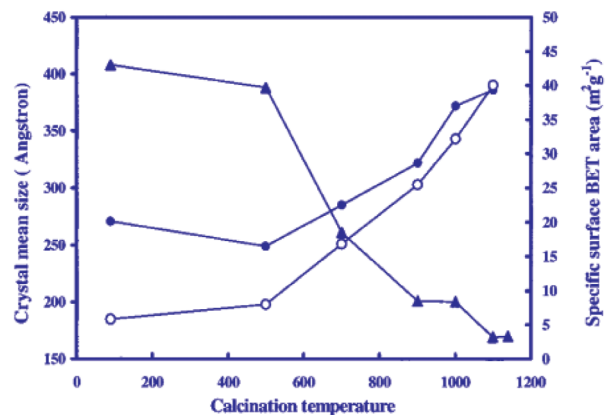
یکی از مشکلات اصلی در رابطه با جاذب‌های معدنی از جمله هیدروکسی آپاتیت مساحت سطح پایین آنها و به تبع آن افزایش اندازه کریستال‌ها و میزان بلورینگی نمونه‌های سنتز

۲- نوع فلزات سنگین

در بین فلزات سنگین مثل سرب، کادمیوم، روی و فلزات دیگر بیشترین ظرفیت جذب برای سرب گزارش شده است. سپس برای کادمیوم و فلزات دیگر مثل روی و استرانسیم. همچنین مدت زمان مورد نیاز برای رسیدن به جذب تعادلی برای سرب ۳۰ دقیقه یا کمتر گزارش شده است در حالیکه برای کادمیوم ۲۴ ساعت و برای فلزات دیگر این مدت زمان بیشتر می باشد که نشان دهنده جذب بسیار سریع سرب نسبت به سایر کاتیون ها می باشد. در کل، HA بصورت انتخابی، کاتیون های فلزی را با الکترون گاتیوی بالا و شعاع یونی در محدوده ۰٫۹ تا ۱٫۳ آنگستروم جذب می کند (شعاع یونی کلسیم ۰٫۹ آنگستروم می باشد). در واقع فلز سرب به علت داشتن بالاترین الکترون گاتیوی (۲٫۳۳) و شعاع یونی ۱٫۲۰ آنگستروم بیشترین ظرفیت جذب را داراست. کادمیوم با داشتن شعاع یونی مناسب (۰٫۹۷ آنگستروم) ولی الکترون گاتیوی پایین (۱٫۶۹) از ظرفیت جذب پایین تری نسبت به سرب برخوردار هست. بنابراین هر چقدر شعاع یونی فلز سنگین به شعاع یونی کلسیم نزدیکتر بوده و از الکترون گاتیوی بالا برخوردار باشد سریع تر توسط هیدروکسی آپاتیت جذب شده و ظرفیت جذب بیشتری خواهد داشت [۲۱ و ۲۰].

۳- تاثیر pH

یکی از عوامل موثر بر میزان حذف فلزات سنگین توسط آپاتیت ها pH محلول می باشد معمولا در محیط های اسیدی ($pH < 5$) حلالیت هیدروکسی آپاتیت بیشتر است. در حالی که در pH های بازی از میزان حلالیت کاسته شده و هیدرولیز کاتیون های فلزی ممکن است اتفاق بیافتد که می تواند بر ترکیب رسوب تشکیل شده بعد از برهم کنش محلول های فلزی با هیدروکسی آپاتیت تاثیر گذار باشد. تحقیقات محققان نشان داده است در حالت کلی، جذب کادمیوم، روی، استرانسیم و سایر فلزات سنگین با افزایش PH به دلیل پدید آمدن عامل های فعال منفی بر سطح هیدروکسی آپاتیت به طور چشمگیری افزایش پیدا می کند. در حالت کلی غلظت کاتیون های فلزی با افزایش PH محلول کاهش می یابد که این میزان برای کاتیون های مختلف



شکل ۲: تغییرات سطح ویژه و اندازه متوسط کریستال بر حسب دمای تکلیس [۱۹]

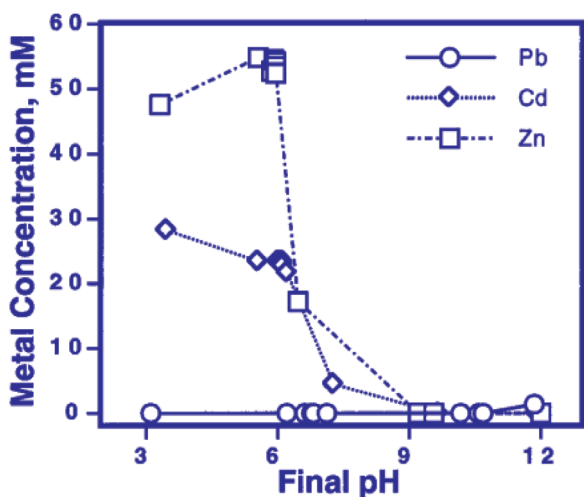
که متناسب با افزایش اندازه کریستال ها است. [۱۹]

ج) زمان پیرسازی

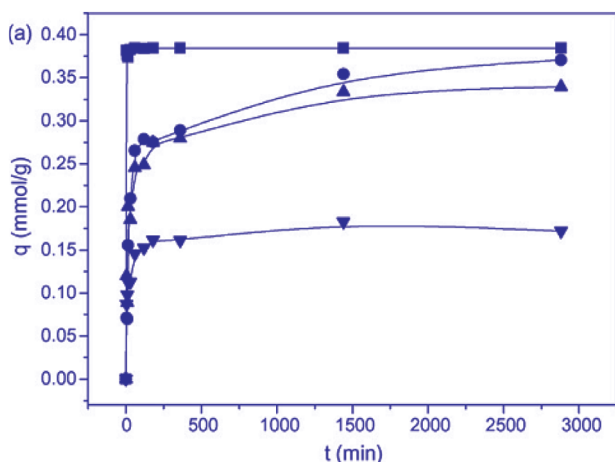
زمان پیرسازی یکی دیگر از فاکتورهای موثر بر ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت در حذف فلزات سنگین است. محققان به این نتیجه رسیدند که نمونه های سنتز شده بدون عمل پیرسازی به علت ایجاد نمونه هایی با سطح ویژه بالا، کریستال های کوچک تر و میزان بلورینگی پایین، از ظرفیت جذب بهتری در حذف کادمیوم و فلزات دیگر برخوردار هستند. [۲۰، ۱۶]

د) نسبت کلسیم به فسفر مواد اولیه

نظرات مختلفی توسط محققین در زمینه تاثیر نسبت مولی کلسیم به فسفر مواد اولیه بر ظرفیت جذب HA ارائه شده است. در کل کمبود کلسیم یک مشکل بسیار جدی در تولید بیوسرامیک ها می باشد به علت اینکه هیدروکسی آپاتیت غیر استوکیومتری در طول عملیات حرارتی به فازهای جامد قابل حل در بدن تجزیه می شود. در حالیکه در مورد کاربرد هیدروکسی آپاتیت در زمینه حذف فلزات سنگین بیشتر محققان به این نتیجه رسیدند که استوکیومتری HA (نسبت Ca/P) تاثیر زیادی بر جذب فلزات ندارد و غیر استوکیومتری بودن رسوب مشکلی را بوجود نمی آورد. راسی و همکارانش نشان دادند که حلالیت هیدروکسی آپاتیت و نسبت کلسیم به فسفر تاثیری بر راندمان حذف کادمیوم ندارد. [۱۶، ۱۷، ۱۹]



شکل ۳: تاثیر pH بر میزان جذب فلزات سنگین توسط هیدروکسی آپاتیت [۲۱]



شکل ۴: نمودار مقدار جذب کاتیون های فلزی روی هیدروکسی آپاتیت نسبت به زمان، سرب (■)، کادمیوم (●)، روی (▲)، استرانسیم (▼) [۲۰].

هیدروکسی آپاتیت دارد و نمونه های سنتز شده در دمای اتاق، بدون اعمال شرایط پیرسازی به علت دارا بودن بلورینگی پایین و اندازه کریستال های کوچکتر و سطح ویژه بالا بیشترین میزان جذب را دارا هستند. همچنین با افزایش pH محلول در حالت کلی میزان حذف فلزات سنگین افزایش می یابد. و عملیات حرارتی نمونه های تهیه شده باعث افزایش رشد سریع اندازه کریستال ها و کاهش سطح ویژه شده که این امر منجر به کاهش شدید در ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط هیدروکسی آپاتیت می گردد.

متفاوت است؛ برای مثال غلظت کادمیوم و روی با افزایش PH به دلیل جذب ترکیبات هیدرولیتیک و رسوب هیدروکسیدهای نامحلول در آب سریعاً کاهش می یابد. در حالی که این میزان کاهش برای یون های استرانسیم به دلیل هیدرولیز پایین، کمتر است. تحقیقات نشان داده است تاثیر pH روی جذب سرب توسط آپاتیت زیاد موثر نیست. همان طوری که در شکل (۳) نیز دیده می شود حذف ۹۹٫۹٪ در محدوده pH ۳ تا ۱۰٫۵ و حذف ۹۵٫۵٪ برای pH ۱۲ قابل مشاهده است. البته لازم به ذکر است که نوع رسوب ته نشین شده بعد از بر هم کنش هیدروکسی آپاتیت با محلول سرب در pH های مختلف متفاوت است. در محیط های اسیدی و خنثی انحلال هیدروکسی آپاتیت و تشکیل فاز جدید هیدروکسی پیرومورفیت $(Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ مکانسیم اصلی است در حالی که در محیط های بازی رسوب $Pb(OH)_2$ محلول به وجود می آید [۲۰ و ۲۱].

۴- تاثیر زمان تماس و غلظت فلزات سنگین

افزایش زمان تماس تا رسیدن به جذب تعادلی و کاهش غلظت فلزات باعث افزایش راندمان حذف فلزات سنگین می گردد. نتایج مطالعات انجام گرفته توسط اسمیکلاس^۱ و همکارانش در جذب سرب، کادمیوم، روی و استرانسیم با هیدروکسی آپاتیت مدل سینتیکی درجه دوم و ایزوترم لانگمویر را برای داده های تعادلی پیشنهاد کرده است. نتایج مطالعات جذب به صورت تابعی از زمان تماس در شکل (۴) آورده شده است. همان طور که از شکل مشخص است تقریباً زمان تماس ۳۰ دقیقه برای رسیدن به جذب تعادلی سرب نیاز هست. برای سایر کاتیون ها جذب سریع در ۶ ساعت اول اتفاق افتاده با سرعت پایین تر در زمان های بعدی ادامه پیدا کرده و بسته به نوع فلز و مکانسیم حذف توسط هیدروکسی آپاتیت در زمان های مختلف به جذب تعادلی رسیده است [۲۰].

نتیجه گیری

در میان عوامل موثر در آماده سازی پودر بر میزان حذف فلزات سنگین دمای سنتز بیشترین تاثیر را بر خصوصیات جذب و ساختار

1. Hughes J.M., Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 118, No. 12, 1996, pp.3072-3072.
2. Kong L.B., Ma J and Boey F., Nanosized Hydroxyapatite Powders Derived from Coprecipitation Process. *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 6, 2002, pp.1131-1134.
3. Wang Y.M, Chen T.C, Yeh K.J., Shue M.F, Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B88, 2001, pp.63-74.
4. [4] Afshar A, Ghorbani M, Ehsani N, Saeri M.R, Sorrell C.C, Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials & Design*, Vol. 24, 2003, pp.197-202.
5. Salem A, Velayi E., Factors Influencing the Thermal Stability and Lead Sorption Capacity of Hydroxyapatite Manufactured by Precipitation Method Using Industrial Calcium Hydroxide, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Article in press, 2013.
6. Babel S., Kurniawan T.A., Low-cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B97, 2003, pp.219-243.
7. Banat F., Al-Asheh S. and Mohai F., Batch Zinc Removal from Aqueous Solution Using Dried Animal bones, *Separation and Purification Technology*, Vol. 21, No. 1-2, 2000, pp.155-164.
8. Sundaram C.S, Viswanathan N, Meenakshi S., Fluoride Sorption by Nano-Hydroxyapatite/ Chitin Composite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, 2009, pp.147-151.
9. Lin K, Pan J, Chen R, Cheng R, Xu X., Study the Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on Hydroxyapatite Nanopowders, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, 2009, pp.231-240.
10. Liao D, Zheng W, Li X, Yang Q, Yue X, Guo L, Zeng G, Removal of Lead from aqueous solutions using Carbonate Hydroxyapatite extracted from eggshell Waste, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177, 2010, pp.126-130.
11. Machida M, Yamazaki R, Aikawa M, Tastumoto H., Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb ions from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, Vol. 46, 2005, pp.88-94.
12. Yasukawa A, Yokoyama T, Kandori K, Ishikawa T., Reaction of Calcium Hydroxyapatite with Cd²⁺ and Pb²⁺ ions, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 299, 2007, pp.203-208.
13. Smiciklas I., Plecas I., Antonovic D., Mitric M., Dimovic S., Comparative Study of Differently Treated Animal Bones for Co²⁺ Removal, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, No. 1, 2009, pp.279- 287.
14. Mavropoulos E., Rossi A.M., Costa A.M., Perez C.A.C., Moreira J.C., Saldanha M., Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, No. 7, 2002, pp.1625-1629.
15. Xu Y, Schwartz F.W, Traina S., Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on Hydroxyapatite Surfaces, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, 1994, pp.1472-1480
16. Smiciklas I., Onjia A., and Raicevic S., Experimental Design Approach in the Synthesis of Hydroxyapatite by Neutralization Method. *Separation and Purification Technology*, Vol. 44, No. 2, 2005, pp.97-102.
17. Stotzel C., Muller F.A., Reinert F., Niederdraenk F., Barralet J.E., Gbureck U., Ion Adsorption Behaviour of Hydroxyapatite with Different Crystallinities, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 74, 2009, pp.91-95.
18. Verwilghen, C., Preparation of High Specific Surface Area Hydroxyapatite for Environmental Applications. *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 15, 2007, pp.6062-6066.
19. da Rocha N.C.C., de Campos R.C., Rossi A.M., Moreira E.L., Barbosa A. d. F., Moure G.T., Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, No. 7, 2002, pp.1630-1635.
20. Smiciklas I., Onjia A., Raicevic S., Janackovic D., Mitric M., Factors Influencing the Removal of Divalent Cations by Hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, No. 2, 2008, pp.876-884.
21. Chen W., Judith V., Conca J.L., Peurrung L.M., Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 3, 1997, pp.624-631.