

## Synthesis and adsorption properties of cobalt ferrite and cobalt ferrite-hydroxyapatite nanocomposite

Hamid Nourbakhsh<sup>1</sup>, \*Seyed Ali Hassanzadeh-Tabrizi<sup>2</sup>

- 1- MSc student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.
- 2- Associate Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

**Citation:** Nourbakhsh H, Hassanzadeh-Tabrizi S.A.. Synthesis and adsorption properties of cobalt ferrite and cobalt ferrite-hydroxyapatite nanocomposite. Metallurgical Engineering 2020; 22(4): 296-306 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.115920.1264>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.115920.1264>

### **ABSTRACT**

In this study, cobalt ferrite powder ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) and cobalt ferrite-hydroxyapatite composite were synthesized by three-step co-deposition method. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The XRD results confirm the formation of the hydroxyapatite phase along the cobalt ferrite peaks. The FTIR spectra showed the formation of phosphate bonds in the compound, confirming the formation of hydroxyapatite along the cobalt ferrite phase. The results of the dye adsorption experiments on the synthesized nanocomposite methylene blue showed that with increasing pH the amount of dye adsorption increased. Also, optimum adsorption values were obtained using 0.03 g of adsorbent at concentration of 10 mg/L of methylene blue and pH=9 at about 100% for 45 min. The results also showed that the adsorption of methylene blue on the synthesized composite was much higher than that of cobalt ferrite and also at lower adsorption time than pure hydroxyapatite.

**Keywords:** Cobalt Ferrite, Hydroxyapatite, Composite, Dye Adsorption, Methylene Blue.

Received: 17 October 2019 | Accepted: 20 May 2020

■ ..... ■

\* *Corresponding Author:*

Seyed Ali Hassanzadeh-Tabrizi, PhD

Address: Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

Tel: +98 (9132122247)

E-mail: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

## سنتر و بررسی خواص جذب فریت کبالت و نانوکامپوزیت فریت کبالت-هیدروکسی آپاتیت

حمید نوربخش<sup>۱</sup>، \*سید علی حسنزاده تبریزی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

### چکیده

در این تحقیق، پودر فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) و کامپوزیت فریت کبالت-هیدروکسی آپاتیت به روش هم رسوبی سه مرحله‌ای سنتز شد. پودرهای سنتز شده با استفاده از روش‌های مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مشخصه‌یابی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت در کنار پیک‌های فریت کبالت را تایید می‌کند. طیف FTIR نشان دهنده تشکیل پیوندهای فسفاتی در ترکیب بود که تایید کننده تشکیل هیدروکسی آپاتیت در کنار فاز فریت کبالت بود. نتایج آزمایشات جذب رنگ متیلن بلو ذرات نانوکامپوزیتی سنتز شده نشان داد با افزایش pH مقدار جذب رنگ افزایش داشت. همچنین مقادیر بهینه جذب با استفاده از ۰/۰۳ گرم از جاذب در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از متیلن بلو و pH=۹ در زمان ۴۵ دقیقه در حدود ۱۰۰ درصد به دست آمد. همچنین در نتایج به دست آمده مشاهده شد که میزان جذب متیلن بلو بر روی کامپوزیت سنتز شده بسیار بالاتر از فریت کبالت بود و نیز نسبت به هیدروکسی آپاتیت خالص در زمان پایین‌تری جذب انجام گرفت.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت، هیدروکسی آپاتیت، کامپوزیت، جذب رنگ، متیلن بلو.

دریافت: ۱۳۹۸/۷/۲۵ | پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۳۱

### ۱. مقدمه

همچنین نیاز به عوامل تولید کمپلکس جهت بهبود کارایی و عملکرد آن در حذف نمودن آلاینده‌های غیر آلی، باعث شده تا علاقه و توجه زیادی به استفاده بالا از آن به خصوص در صنایع کوچک به دلیل غیر اقتصادی بودن به وجود نیاید. این مشکلات سبب شده است تا تعداد زیادی از محققان در این سال‌ها به فکر سنتز و تولید جاذب‌های جدیدی باشند که این مواد بتوانند جایگزین خوبی برای کربن فعال باشند [۹]. هیدروکسی آپاتیت<sup>۱</sup> (HAP) یکی از موادی است که می‌توان از آن جهت این کارکرد استفاده نمود. به عنوان مثال می‌توان از ذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاکتور و عامل یون زدا در پساب‌های صنعتی استفاده نمود [۱۰]. ذرات معدنی هیدروکسی آپاتیت قابلیت پاکسازی محیط را از فلزات سنگین خطرناکی مانند روی، سرب، کادمیوم، وانادیم، آرسنیک و اورانیوم را دارد [۱۱، ۱۲]. حذف فلزات سنگین از راه جایگزین کردن این فلزات با یون‌های کلسیمی که در

حضور فلزات سنگین در فاضلاب‌های آبی و پساب‌ها، یکی از مسائل مهمی است که سبب به خطر انداختن سلامت جانداران موجود در آن اقلیم، گیاهان و انسان‌ها شده است [۳-۱]. در حال حاضر مطالعات فراوانی در مورد تمیز نگهداشتن محیط زیست از آلودگی‌های صنعتی وجود دارد. به همین علت است که محصولات یا فرایندهایی که توانایی حفظ محیط زیست اطراف ما را از انواع خطرات و آلودگی‌ها دارند، بسیار مورد توجه هستند. روش‌های مرسوم و رایج جهت تصفیه چنین فاضلاب‌هایی، زیستی و شیمیایی است که هر کدام از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارد [۴-۸]. فرایند جذب سطحی به خصوص با بهره‌گیری از کربن فعال مورد توجه و مطالعه بسیاری از دانشمندان است؛ به دلیل اینکه جهت حذف مقادیر جزیی فلزات سنگین تاثیر گذار است. لیکن به رغم استفاده زیاد، دارای معایبی مانند سرعت آهسته جذب، انعطاف پذیری پایین، هزینه بازیافت بالا و

1. Hydroxyapatite

\* نویسنده مسئول:

دکتر سید علی حسنزاده تبریزی

نشانی: اصفهان، نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد.

تلفن: (۹۱۳۲۱۲۲۲۴۷) +۹۸

پست الکترونیکی: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

مغناطیسی دانست. از این رو در این تحقیق به منظور جداسازی آسان و کاربردی نانو ذرات جاذب از محیط و نیز بالابردن قابلیت جذب، فاز مغناطیسی فریت کبالت به روش هم رسوبی سنتز شده و روی آن فاز هیدروکسی آپاتیت سنتز شده است. به طور کلی می توان نوآوری این تحقیق را در روش سنتز چند مرحله ای جدید برای سنتز ساختار هسته-پوسته ی فریت کبالت-هیدروکسی آپاتیت بیان کرد. در این تحقیق هدف سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- فریت کبالت با استفاده از روش رسوبی و استفاده از آن به عنوان جاذب برای رنگ های آزو می باشد.

## ۲. مواد و روش تحقیق

### مواد

از نمک های کلرید آهن شش آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید کبالت شش آبه ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید کلسیم دو آبه ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و پتاسیم دی هیدروژن فسفات ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) به عنوان پیش ماده استفاده شد. از سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ ) و محلول آمونیاک به عنوان رسوب دهنده و برای تنظیم pH استفاده گردید و از رنگ متیلن بلو به عنوان عامل آلاینده استفاده شد. تمامی مواد مورد استفاده از محصولات شرکت مرک با خلوص بالا و گرید آزمایشگاهی تهیه شد.

### سنتر

جهت انجام سنتز فریت کبالت به روش هم رسوبی، کلرید آهن و کلرید کبالت را در آب مقطر حل کرده و سپس محلول آمونیاک به آرامی تا رسیدن  $\text{pH} = 11$  افزوده شد. جهت خشک کردن نمونه درون آون با دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. ماده سنتز شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. از کلرید کلسیم جهت سنتز اکسید کلسیم استفاده گردید. پس از حل سازی کلرید کلسیم در آب و اضافه کردن ذرات سنتز شده به آن، pH توسط NaOH با غلظت  $2 \text{ mol/lit}$  روی ۱۱ تنظیم گردید. سپس عملیات پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت انجام پذیرفت و با کاغذ صافی رسوب آن گرفته شد. ترکیب حاصله به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک شده و در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه گردید. محلول پتاسیم دی هیدروژن فسفات با غلظت استوکیومتری جهت تولید هیدروکسی آپاتیت تهیه گردید و پودرهای کلسینه شده به آن اضافه شد. pH محلول با استفاده از محلول آمونیاک به ۱۱ رسید. محلول مورد نظر به مدت ۷۲ ساعت درون آنکوباتور و در دمای  $37^\circ\text{C}$  نگه داری شد. سپس رسوبات حاصل فیلتر شده و در دمای محیط خشک شدند (شکل ۱).

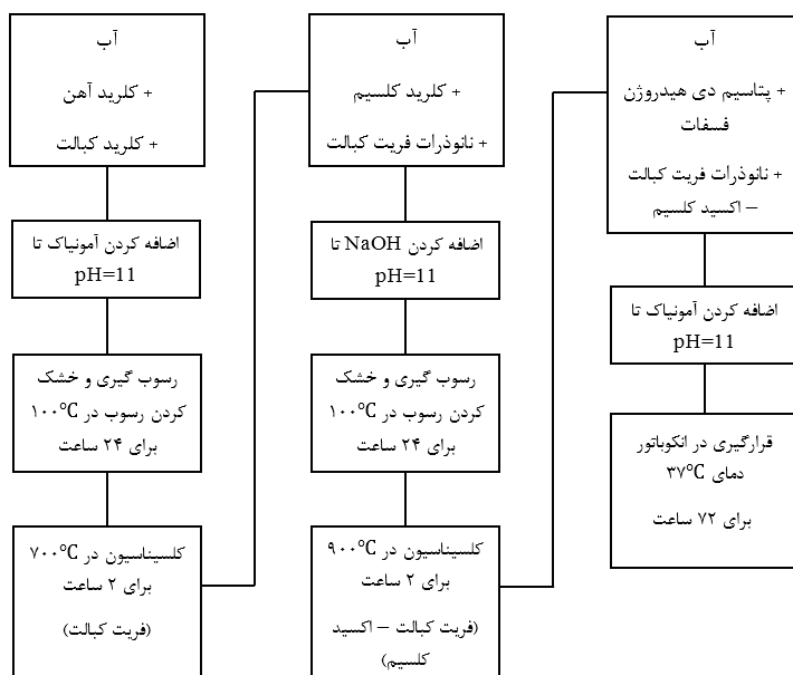
### بررسی جذب رنگ متیلن بلو

جهت بررسی اثر درصدهای مختلف اجزا در کامپوزیت

ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت هستند، انجام می پذیرد. در این حال، احتمال جایگزینی یون های هیدروکسیلی که در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت موجود می باشند، با یون های فلوراید و نیز کلراید وجود دارد. از چنین خاصیتی می توان جهت حذف یون های فلوراید از آب ها بهره گرفت. قابلیت بالای هیدروکسی آپاتیت جهت تعویض نمودن یون ها، این ماده را به یک ماده مهم جهت حذف فلزات سنگین از انواع پساب های صنعتی تبدیل نموده است [۱۳، ۱۴].

از دیگر کاربردهای مهم هیدروکسی آپاتیت جذب رنگ متیلن بلو است. در تحقیقی وی و همکاران [۹] هیدروکسی آپاتیت با مقدار بلورینگی پایین جهت جذب رنگ متیلن بلو را سنتز نمودند. نتایج این پژوهش نشان داد هیدروکسی آپاتیت با میزان بلورینگی پایین، دارای توانایی جذب بالای رنگ متیلن بلو می باشد. آن ها در پژوهش خود ثابت کردند برای هیدروکسی آپاتیت تولید شده جذب بسیار سریع می باشد و فقط در دو دقیقه به حالت پایدار می رسد. در پژوهشی دیگر غنی زاده و همکارانش [۱۵] با بهره گیری از خاکستر استخوان که با قرار گرفتن استخوان طبیعی در کوره به مدت زمان ۲ ساعت و دمای  $800^\circ\text{C}$  و در نهایت عملیات خردایش روی آن تهیه شده بود بررسی جذب متیلن بلو را صورت دادند. الگوی پراش پرتو ایکس پودر سنتز شده نشان دهنده فاز هیدروکسی آپاتیت می باشد. پژوهش آن ها نشان داد با بالا رفتن pH میزان جذب متیلن بلو بر روی هیدروکسی آپاتیت افزایش خواهد یافت. همچنین در پژوهش آن ها ثابت شد که میزان جذب متیلن بلو بر روی هیدروکسی آپاتیت آن ها از ایزوترم جذب فروندلیچ پیروی می کند. اگرچه در حال حاضر ترکیبات کلسیم فسفاتی مصرف و کاربرد روز افزون دارند اما هنوز روش های سنتز آن ها برای حصول بهترین فرایند تولید، به خصوص در مورد هیدروکسی آپاتیت در دست بررسی و تحقیق است.

همان طور که اشاره شد هیدروکسی آپاتیت یکی از مهمترین مواد برای جذب آلودگی هاست که تا کنون به کار رفته است. هیدروکسی آپاتیت با مواد زیادی کامپوزیت شده است [۱۶-۱۹]. به دلیل مشکل بودن جداسازی نانوذرات جاذب از آب، که مانعی در استفاده از این روش به صورت کاربردی می شود، جداسازی به روش مغناطیسی، یک تکنیک موثر در خارج ساختن جاذب از آب های پسماند با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی است. در تحقیقات فروغی و همکاران نانوکامپوزیت های فریت منیزیم-هیدروکسی آپاتیت و فریت کبالت-هیدروکسی آپاتیت برای حذف آلودگی های آب و رسانش دارو با استفاده از روش میکرومولسیون سنتز شد [۲۰، ۲۱]. ضرورت این تحقیق را می توان بررسی روش های جدید و آسان برای سنتز ساختارهای هسته-پوسته برای استفاده در کاربردهای متنوع از جمله جذب آلودگی ها، دارو رسانی، هایپر ترمیا و کارهای



شکل ۱. فلوجرام مراحل تولید نانوذرات در این تحقیق

مقدار کامپوزیت برای جذب رنگ بررسی شد. به این ترتیب که مقادیر متفاوت از نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-فريت کبالت را در محلول رنگی با غلظت ۱۰ mg/L ریخته و مقدار جذب آن‌ها اندازه گیری شد. غلظت محلول بعد از جذب رنگ و هر مرتبه سانتی‌فیوژ با قرار دادن اندازه جذب درون منحنی کالیبراسیون بدست آمد. رابطه (۱) درصد رنگ متیلن بلو جذب شده بر روی هر ماده را مشخص می‌کند.

رابطه (۱)

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

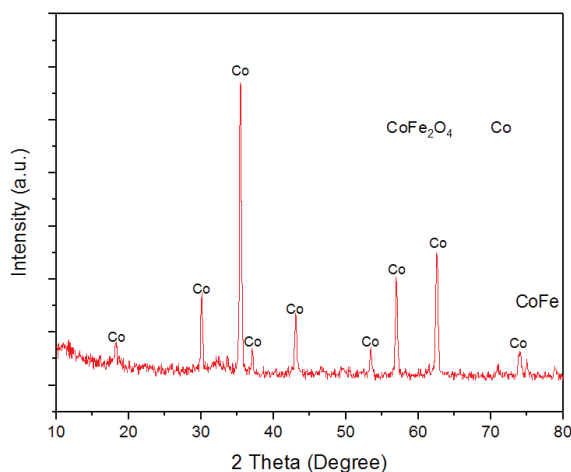
در این رابطه  $C_0$  و  $C_f$  غلظت اولیه محلول رنگی و همچنین غلظت نهایی پس از مدت زمان فرایند جذب هستند. شایان ذکر است که غلظت‌ها پس از فرایند جذب به وسیله نمودار کالیبراسیون استاندارد و رابطه‌ی مرتبط به آن محاسبه شد.

#### مشخصه یابی

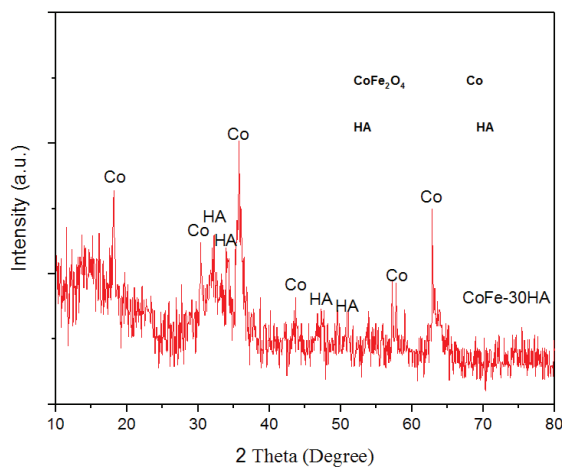
جهت بررسی فازهای تشکیل شده ناشی از سنتز نمونه‌ها، از XRD تهیه شده با دستگاه Philips با مدل Xpert دارای ولتاژ کاری ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. در این دستگاه لامپ کاتدی استفاده شده از جنس فلز مس با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ Å بود. همچنین تهیه الگوی پراش پرتو ایکس در شرایط نرخ روبش ۱ و اندازه گام ۰/۰۵ و زمان ۲ ثانیه انجام گردید.

جهت بررسی نمودن مورفولوژی و ریزساختار پودرهای

هیدروکسی آپاتیت-فريت کبالت روی جذب رنگ، آزمایشات جذب رنگ با کامپوزیت انجام گرفت. در این رابطه حذف رنگ آلی متیلن بلو به عنوان یک مدل و رنگ کاتیونی با ساختار آلی مرسوم در صنعت نساجی و رنگری دارای بالاترین طول موج جذب ۶۶۴ نانومتر ( $\lambda_{max}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. رنگ متیلن بلو استفاده شده در این تحقیق از نوع آزمایشگاهی است. جهت اجرای فرآیند جذب، نخست غلظت‌هایی در بازه‌ی ۰ تا ۱۵ mg/L با بهره‌گیری از رقیق نمودن محلول مادر با غلظت ۲۰۰ mg/L تهیه گردید. جهت رسم نمودن منحنی استاندارد کالیبراسیون مربوط به متیلن بلو، در غلظت‌های مختلف جذب آن در طول موج ۶۶۴ nm اندازه‌گیری گردید. بررسی جذب نانوکامپوزیت تولید شده در سه pH مختلف بازی، خنثی و اسیدی جذب رنگ متیلن بلو روی سطح آن‌ها اندازه‌گیری شد. تنظیم pH محلول‌ها با بهره‌گیری از آمونیاک و همچنین اسید کلریدریک رقیق شده ۰/۱ مولار انجام گرفت. در مرحله بعد با انتخاب pH مناسب برای جذب رنگ متیلن بلو جذب در نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-فريت کبالت مورد بررسی قرار گرفت. جهت این کار مقدار ۰/۱ گرم از پودر نانوکامپوزیتی به ۱۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ ppm از متیلن بلو اضافه گردید و هم زده شد. در زمان‌های مختلف ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه نانوکامپوزیت با استفاده از سانتی‌فیوژ از محلول جدا شدند و جذب آن در طیف سنج اسپکتروفوتومتر UV-vis و در طول موج مورد نظر، اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد محلول جدا شده مجدداً به محلول اولیه اضافه گردید و ادامه آزمایشات انجام شد. در مرحله دیگر تاثیر



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ی CoFe



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ی CoFe-30HA

### طیف سنجی FTIR

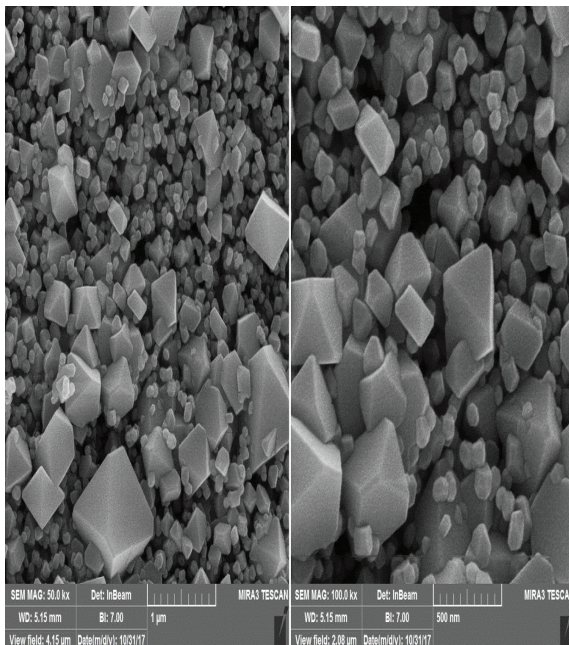
جهت بررسی پیوندهای موجود در ترکیبات سنتز شده از آن‌ها طیف FTIR تهیه شد. در شکل (۴) طیف FTIR مربوط به نمونه‌ی CoFe-30HA نشان داده شده است. اولین شاهد برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت وجود پیوندهای فسفاتی که پیک اصلی آن‌ها در محدوده‌ی ۹۶۰ تا  $1100\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد [۲۰، ۱۷]. در طیف پیک‌های با عدد موج  $1465$ ،  $1377$  و  $867\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد ارتعاشی گروه‌های کربناتی  $\text{CO}_3^{2-}$  می‌باشد [۲۲، ۲۳]. همچنین پیک  $644\text{ cm}^{-1}$  به دلیل وجود گروه OH ساختاری در هیدروکسی آپاتیت می‌باشد [۲۴، ۲۲]. باند  $1028\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه فسفات می‌باشد [۲۳-۲۵]. باند  $1646\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی آب جذب شده می‌باشد [۲۶]. همچنین در این نمونه نیز پیوندهای در زیر  $600\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که مربوط به پیوندهای اکسیژن-فلز می‌باشد که در آن باند در نزدیکی  $418\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات اکسیژن فلز در

کامپوزیتی سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده گردید. نمونه‌های پودری کامپوزیتی جهت بررسی تاثیر مقدار اجزا بر مورفولوژی و ریزساختار با استفاده از FESEM مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر بدون آماده سازی خاصی تهیه شد. به منظور بررسی ترکیبات آلی احتمالی در ترکیب‌های سنتز شده و نیز پیوندهای تشکیل شده طی سنتز نانوپودرهای تولید شده در این تحقیق از دستگاه JASCO مدل FT/IR-6300 ساخت ژاپن استفاده شد. همچنین میزان تخریب در دستگاه طیف سنج UV-Vis ساخت شرکت Optizen مدل 3220UV با استفاده از نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری شد.

### ۳. نتایج و بحث

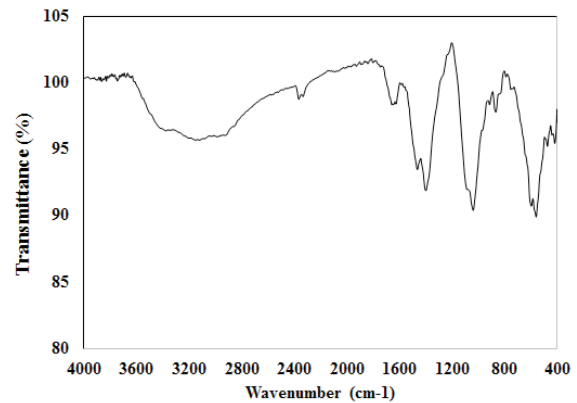
#### الگوهای XRD

در شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ی فریت کبالت (CoFe) بعد از کلسیناسیون در دمای  $700^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الگوی مربوط به نمونه‌ی فریت کبالت خالص، فقط پیک‌های فاز فریت کبالت با ساختار مکعبی دیده می‌شوند و فاز اضافی دیگری در آن وجود ندارد. پیک‌های دیده شده در زوایای  $35/55$ ،  $62/64$ ،  $52/98$ ،  $30/113$  مربوط به چهار پیک شدید از صفحات به ترتیب (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۲۲۰) با شماره کارت مرجع (JCPDS no.01-1121) می‌باشد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های CoFe-30HA در شکل (۳) نشان داده شده است. الگوهای مشاهده شده در شکل نشان دهنده‌ی پیک‌های ضعیفی از فریت کبالت و فاز هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های فریت کبالت به صورت پیک‌های بسیار پهن و کم شدت ظاهر شده‌اند و با افزودن هیدروکسی آپاتیت فریت کبالت ضعیف تر نمایان شده‌اند. این شدت ضعیف می‌تواند هم ناشی از مقدار کم‌تر فاز فریت کبالت در این نمونه‌ها باشد و هم این‌که باتوجه به پیک‌های هیدروکسی آپاتیت می‌توان گفت که فاز هیدروکسی آپاتیت تقریباً آمورف بوده و وجود مقادیر زیادی از فاز آمورف هیدروکسی آپاتیت و یا با درجه کریستالی بودن کم، می‌تواند شدت پیک‌های فریت کبالت را کاهش دهد. فاز هیدروکسی آپاتیت دیده شده در این الگوها منطبق با شماره کارت استاندارد (JCPDS no. 073-0293) با ساختار هگزاگونال می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر FESEM از پودر فریت کبالت خالص.

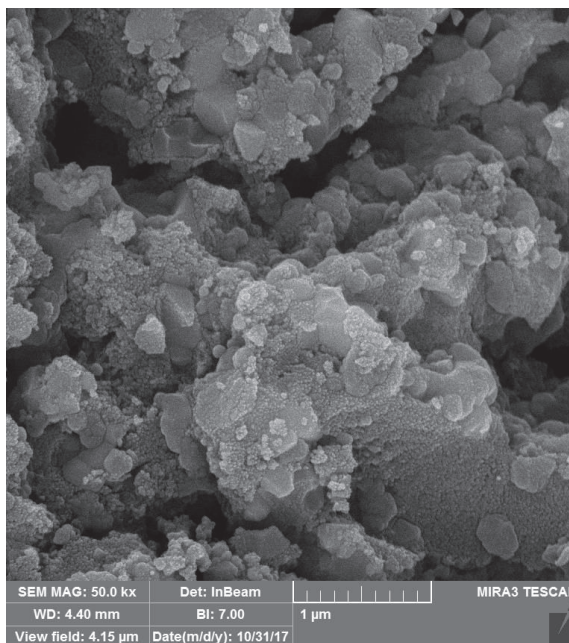
جایگاه‌های اکتاهدرال و باندهای ۵۶۳ و  $576\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات جایگاه تتراهدرال می‌باشند [۲۷]. نتایج FTIR نیز تایید کننده‌ی تشکیل هیدروکسی آپاتیت در کنار فریت کبالت می‌باشد.



شکل ۴. طیف FTIR مربوط به نمونه‌ی CoFe-30HA.

### مشخصه‌یابی ریزساختار

شکل (۵) تصویر مربوط به نمونه فریت کبالت خالص سنتز شده نشان می‌دهد. با توجه به تصویر مشخص می‌باشد که توزیع اندازه ذرات نمونه فریت کبالت گسترده می‌باشد و نمونه سنتز شده دارای ذراتی دارای اندازه‌هایی در محدوده ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر است و برخی از ذرات تا اندازه ۱ میکرون در آن مشاهده می‌شوند. همچنین با توجه به تصاویر ذرات فریت کبالت سنتز شده دارای شکل و مورفولوژی اکتاهدرال می‌باشد و کاملاً از مورفولوژی و حالت کروی فاصله گرفته است. می‌توان دید این نمونه ذراتی تقریباً از هم جدا داشته و آگلومراسیون آن بسیار کم می‌باشد. تصویر FESEM مربوط به نمونه CoFe-30HA در شکل (۶) نشان داده شده است. رسوبات سوزنی شکل هیدروکسی آپاتیت در مقادیر اندک روی سطوح ذرات فریت کبالت که دارای مورفولوژی مکعبی می‌باشد مشاهده می‌گردد. همچنین با توجه به تصاویر می‌توان نتیجه گرفته که رسوبات سوزنی شکل آپاتیت دارای توزیع نسبتاً یکنواخت می‌باشند و آگلومراسیون آن در تصویر کم است. حالت‌های مشاهده در تصویر نشان می‌دهد که روی سطوح ذرات که اکسید کلسیم پوشش داده شده بود، واکنش‌هایی رخ داده و مقادیر کمی فازهای دیگر روی آن پوشش داده شده است. همان‌طور که در مکانیزم سنتز گفته شد بعد از قرار گیری پودرهای پوشش داده شده با اکسید کلسیم درون محلول هیدروژن فسفاتی، فاز هیدروکسی آپاتیت می‌تواند تشکیل شود. تمامی مراحل توضیح داده شده در مکانیزم سنتز، در تصاویر FESEM دیده می‌شود.

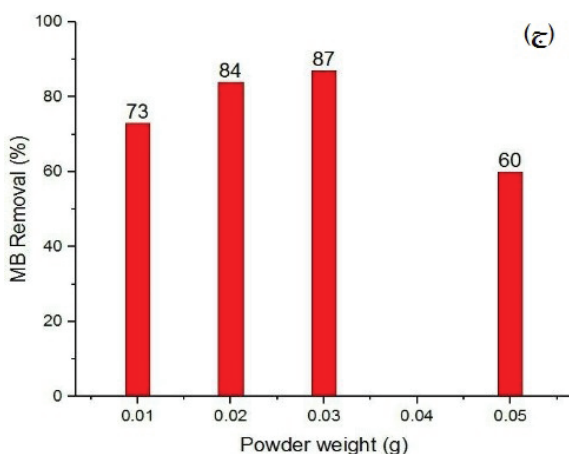
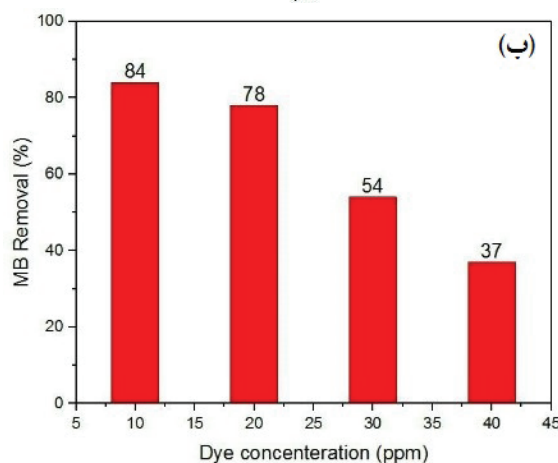
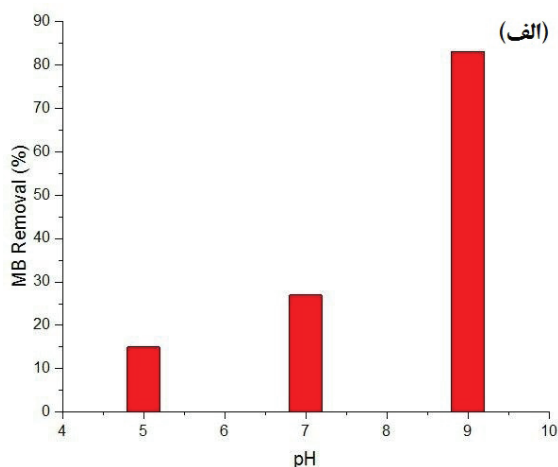


شکل ۶. تصاویر FESEM از نمونه‌ی CoFe-30HA.

### بررسی خواص جذبی نمونه‌ها

جذب رنگ با پارامترهای مختلفی مانند جاذب، اندازه ذرات جاذب، انرژی سطحی و میزان جاذب، مورفولوژی و تخلخل‌ها، بار سطحی و همچنین حفرات روی سطح ماده ارتباط دارد. بنابراین می‌تواند جهت بررسی نمودن برخی از ویژگی‌های ماده، مدل مفهومی مناسبی باشد. در این پژوهش جهت بررسی خواص جذبی نانو ذرات سنتز شده از جذب رنگ متیلن بلو استفاده شد.

۱۰ ppm استفاده شد (شکل ۷ ج). با توجه به نمودار به دست آمده مشخص است که بهترین مقدار جاذب ۰/۰۳ گرم است. افزایش بیش از این مقدار سبب کاهش شدید درصد جذب در این سیستم شده است. علت این کاهش میزان جذب می‌تواند آگلومره شدن و به هم چسبیدن ذرات جاذب در محیط جذب باشد که سبب کاهش کارایی جاذب می‌گردد.



شکل ۷. الف) تاثیر pH بر جذب رنگ متیلن بلو، ب) تاثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر جذب ج) تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ متیلن بلو روی نمونه‌ی CoFe-30HA.

## تاثیر pH اولیه

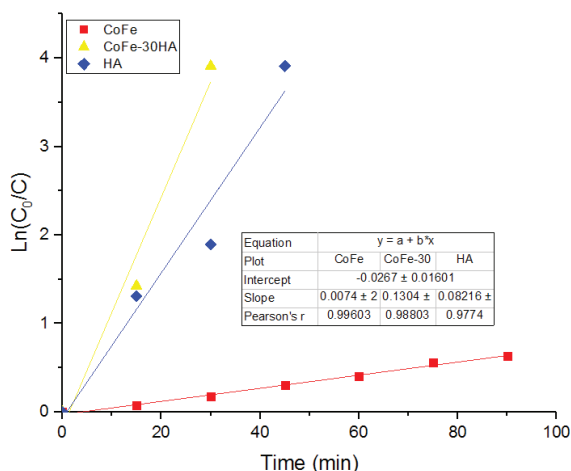
در این قسمت تاثیر pH محلول با بهره‌گیری از محلول ۱۰ mg/L از رنگ کاتیونی متیلن بلو در pH های ۵، ۷ و ۹ بر روی ۰/۰۲ گرم از پودر CoFe-30HA و در زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد. نتایج آن در شکل (الف) نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که در تمامی pH ها جذب رنگ نسبتاً میزان بالایی ندارد و با توجه به اینکه مقدار جذب رنگ در pH برابر با ۹، بالاتر بوده است، این pH برای ادامه‌ی آزمایشات و بررسی سایر پارامترها در نظر گرفته شد. بازی و یا اسیدی بودن محیط از جمله مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر ساختار سطح، بار سطحی و رنگ است. pH محلول، تاثیر زیادی بر شیمی محلول آبی و همچنین پیوندهای تشکیل شده بر روی سطح جاذب دارد. معمولاً در pH های بالا، یون‌های OH<sup>-</sup> دارای غلظت بالایی می‌باشند که این موضوع باعث می‌گردد که سطح پودرهای سرامیکی در pH های بالا بار منفی داشته باشد و در نتیجه سبب جذب بالاتر رنگ‌های آلی کاتیونی شود. در نتیجه با توجه به مقدار pH، جذب سطحی هر ماده‌ای تغییر می‌کند. با بالا رفتن pH تعداد مکان‌های سطحی با بار مثبت کاهش یافته و بر عکس مکان‌های سطحی با بار منفی افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت که با افزایش pH، ظرفیت جذب سطحی رنگ‌های کاتیونی افزایش می‌یابد و بالعکس [۲۸].

## غلظت اولیه رنگ

تاثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو با بهره‌گیری از محلول با pH ۹ بر روی ۰/۰۲ گرم از پودر CoFe-30HA و در زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد. با توجه به شکل (ب) واضح است که در غلظت‌های پایین رنگ متیلن بلو، درصد جذب نمونه میزان بالایی است و در غلظت ۱۰ ppm، ۸۴ درصد مولکول‌های رنگ موجود بر روی سطح جاذب، جذب گردیده است. مکان‌های فعال سطح جاذب، با افزایش غلظت رنگ، اشغال شده و در نتیجه مقداری از این مولکول‌ها روی سطح جذب نمی‌شوند. اما با کاهش یافتن غلظت رنگ متیلن بلو در حقیقت نسبت سطح در دسترس جهت جذب رنگ افزایش یافته و در نتیجه کارایی نهایی را بیشتر خواهد کرد.

## مقدار جاذب

یکی دیگر از فاکتورهای مورد اهمیت در سیستم جذب، تعیین مقدار بهینه جاذب است. در سیستم‌های جاذب به علت اهمیت راندمان یک جاذب به دلیل هزینه‌های بالای آن، ترجیح بر انتخاب نمودن جاذب‌هایی است که در مقادیر کم‌تر دارای قدرت بالاتری باشند. در نتیجه در این پژوهش اثر مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. برای این کار از پودر نمونه‌ی CoFe-30HA در pH برابر با ۹ و در غلظت



شکل ۹. سینتیک جذب رنگ متیلن بلو روی سطح ذرات سنتز شده.

و سرعت آن اطلاعاتی نمی‌دهد. به منظور بررسی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی نمود.

#### • سینتیک شبه درجه اول

سینتیک جذب را می‌توان توسط سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر شرح داد:

رابطه (۲)

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303}$$

که در رابطه‌ی فوق  $q_e$  و  $q$  به ترتیب مقادیر ماده‌ی جذب شده روی سطح در زمان تعادل و مقدار ماده جذب شده در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم بر گرم می باشد.  $K_1$  (1/min) نیز ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه شبه اول است. با رسم  $\log(q_e - q)$  در مقابل زمان، خط مستقیمی به دست خواهد آمد که با استفاده از آن می‌توان ثابت سرعت  $K_1$  و ضریب همبستگی  $R^2$  را برای فرایند جذب به محاسبه کرد [۲۹]. نمودار رسم شده سینتیک درجه اول برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی پودر CoFe-30HA در شکل (۱۰) نشان داده شده است. ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل سینتیک شبه درجه اول ۰/۷۲۹ بدست آمد.

#### • سینتیک شبه درجه دوم

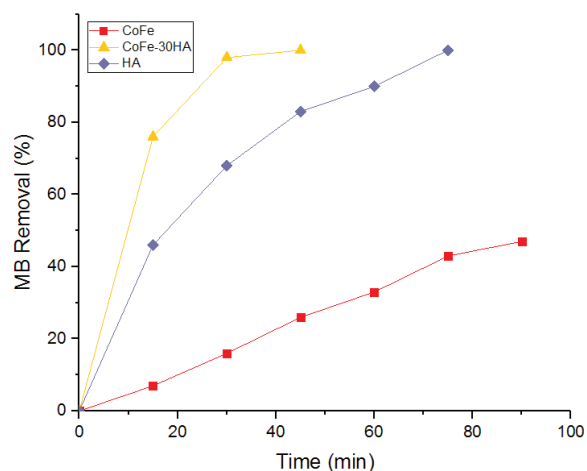
یکی دیگر از مدل‌های پرکاربرد سینتیکی برای جذب، مدل سینتیک شبه درجه دوم می‌باشد.

رابطه (۳)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

#### نوع جاذب

نوع جاذب نیز از جمله مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در فرایندهای جذب می‌باشد. جهت بررسی این پارامتر از هر جاذب میزان ۰/۳ گرم درون محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد و میزان جذب آن‌ها در زمان‌های مختلف بررسی گردید. شایان ذکر است که pH تمامی محلول‌ها برابر ۹ انتخاب شد. شکل (۸) میزان جذب رنگ آلی متیلن بلو را بر روی جاذب‌های متفاوت نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشخص است که با افزودن هیدروکسی آپاتیت به فریت کبات میزان جذب سیستم به مقدار قابل توجهی، افزایش یافته است که علت آن می‌تواند انرژی فصل مشترک ذرات نانوکامپوزیت و مکان‌های فعال بیشتری ایجاد شده در سطح ماده در طی مراحل سنتز است. قابل توجه است که جذب تمامی مولکول‌های متیلن بلو در زمان ۴۵ دقیقه صورت گرفته است و این زمان نسبت به زمان جذب برای دیگر مواد بسیار کاهش یافته است. این موضوع نشان دهنده جذب سریع‌تر روی سطح نانوکامپوزیت سنتز شده می‌باشد. در شکل (۹) نیز سینتیک واکنش جذب رنگ بر روی جاذب‌های مختلف بر حسب  $\ln(C_0/C_t)$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خط عبور کرده از نقاط مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی دارای شیب بالاتری نسبت به نمونه هیدروکسی آپاتیت و نمونه فریت کبات خالص را دارا می‌باشد. که نشان دهنده سرعت بالاتر جذب نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۸. جذب رنگ متیلن بلو روی سطح ذرات سنتز شده.

#### سینتیک جذب

معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال ملکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش، مورد استفاده قرار می‌گیرند. سینتیک جذب مسیر انجام واکنش و زمان رسیدن به تعادلی را توصیف می‌کند، در حالی که تعادل شیمیایی درباره مسیر واکنش



سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در این مطالعه، از مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر برای مدل سازی ریاضی فرایند جذب رنگ متیلن بلو استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب می‌باشد.

#### • ایزوترمی فروندلیچ

فرآیند جذب توسط مدل فروندلیچ به صورت زیر تعریف می‌شود:

رابطه (۴)

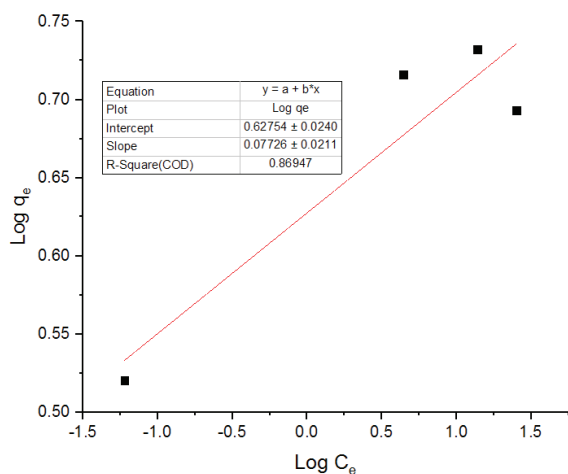
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

و شکل خطی آن به صورت رابطه (۵) می‌باشد:

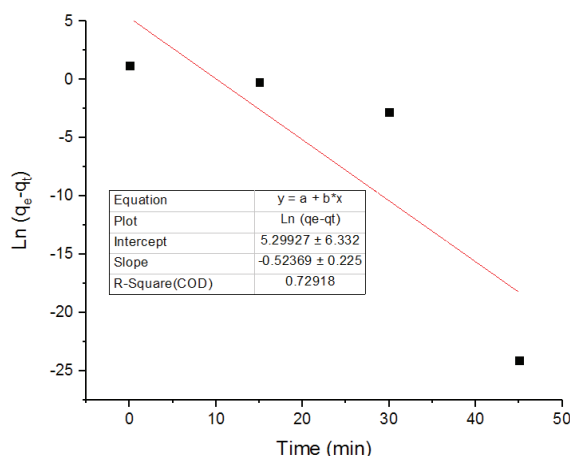
رابطه (۵)

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

که در آن  $K_f$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب،  $C_e$  غلظت تعادلی و  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در حال تعادل ( $\text{mg.gr}^{-1}$ ) است. از نمودار خطی  $\log(q_e)$  در مقابل  $\log(C_e)$ ،  $K_f$  و  $1/n$  می‌توانند تعیین شوند  $1/n$  بیانگر نوع ایزوترم است که اگر نامطلوب  $1/n = 0$  باشد برگشت ناپذیر،  $0 < 1/n < 1$  مطلوب و اگر  $1 < 1/n$  نامطلوب است. منحنی ایزوترم بر اساس معادله‌ی فروندلیچ برای جذب رنگ متیلن بلو در شکل (۱۲) نشان داده شده است. ضریب همبستگی در رابطه‌ی فروندلیچ برای جذب رنگ آلی متیل اورانژ برابر  $0/869$  بدست آمد.

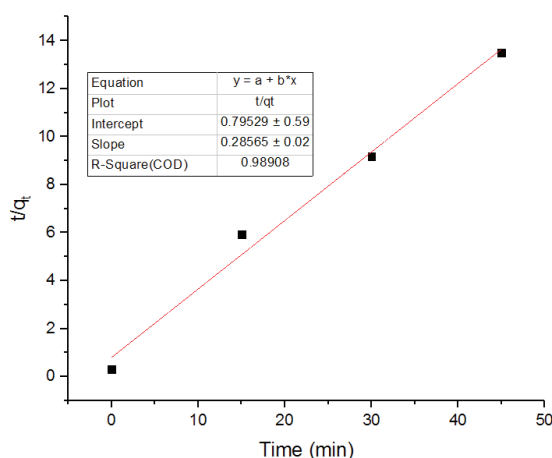


شکل ۱۲. منحنی ایزوترم بر اساس معادله ی فروندلیچ برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی نانوکامپوزیت CoFe-30HA.



شکل ۱۰. سینتیک شبه درجه اول برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی پودر CoFe-30HA.

در این رابطه  $q$  مقدار ماده‌ی جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg/g}$ ) و  $K_2$  ثابت تعادل نوع شبه دوم ( $\text{g/mg/min}$ ) می‌باشد. در صورتی که رسم  $t/q$  بر حسب زمان یک رابطه خطی نشان دهد سینتیک واکنش از این مدل پیروی می‌کند [۲۹]. منحنی سینتیک جذب مدل شبه درجه دوم برای جذب متیلن بلو بر روی پودر CoFe-30HA در شکل (۱۱) نشان داده شده است. ضریب همبستگی به دست آمده برای این مدل  $0/989$  به دست آمده نشان دهنده‌ی پیروی کامل روند جذب از مدل شبه درجه‌ی دوم می‌باشد.



شکل ۱۱. سینتیک شبه درجه دوم برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی پودر CoFe-30HA.

#### ایزوترم‌های جذب

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب؛ برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرایند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. ایزوترم‌ها همچنین به عنوان یک عامل مهم در طراحی

### • معادله لانگمویر

معادله لانگمویر به شکل رابطه‌ی (۶) بیان می‌گردد:

رابطه (۶)

$$q_e = \frac{Q^{\circ} b C_e}{1 + b C_e}$$

و فرم خطی آن به صورت رابطه‌ی (۷) می‌باشد:

رابطه (۷)

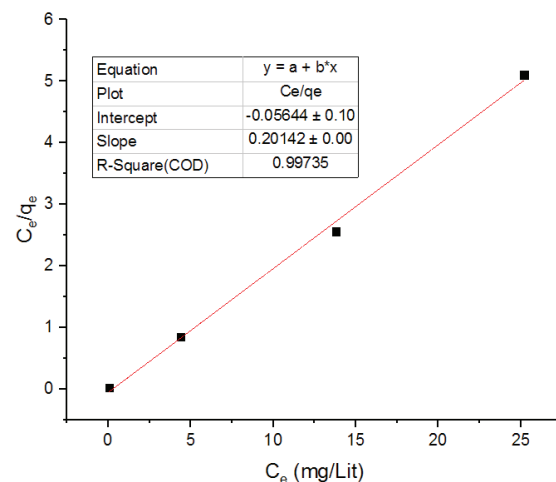
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^{\circ} b} + \frac{C_e}{Q^{\circ}}$$

فلز را مبنی بر تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت تایید کرد. تصاویر میکروسکوپی فریت کبالت و نمونه کامپوزیتی تغییر مورفولوژی ذرات در طی انجام فرایند را نشان داد. جذب رنگ متیلن بلو روی ذرات نانو کامپوزیتی فریت کبالت هیدروکسی آپاتیت نشان داد با افزایش pH مقدار جذب رنگ افزایش می‌یابد. با کامپوزیت کردن فریت کبالت و هیدروکسی آپاتیت جذب رنگ روی آن افزایش یافت که به دلیل افزایش انرژی فصل مشترک کامپوزیت و مکان‌های فعال سطحی می‌باشد. مقادیر بهینه جذب رنگ متیلن بلو میزان ۰/۰۳ گرم در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از متیلن بلو و pH=9 به دست آمد.

### References

- [1] D. Ma, M. Su, J. Qian, Q. Wang, F. Meng, X. Ge, Y. Ye, and C. Song, "Heavy metal removal from sewage sludge under citric acid and electroosmotic leaching processes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 242, p. 116822, 2020/07/01/ 2020.
- [2] Z. Rahman, "An overview on heavy metal resistant microorganisms for simultaneous treatment of multiple chemical pollutants at co-contaminated sites, and their multipurpose application," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 396, p. 122682, 2020/09/05/ 2020.
- [3] J. Tang, J. He, H. Tang, H. Wang, W. Sima, C. Liang, and Z. Qiu, "Heavy metal removal effectiveness, flow direction and speciation variations in the sludge during the biosurfactant-enhanced electrokinetic remediation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 246, p. 116918, 2020/09/01/ 2020.
- [4] S. Ali, S. A. U. Rehman, H.-Y. Luan, M. U. Farid, and H. Huang, "Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination," *Sci. Total Environ.*, vol. 646, pp. 1126-1139, 2019/01/01/ 2019.
- [5] Y. Tang, M. Zhang, Z. Wu, Z. Chen, C. Liu, Y. Lin, and F. Chen, "Synthesis and photocatalytic activity of p-n junction CeO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for the removal of various dyes from wastewater," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 4, p. 045045, 2018.
- [6] P. Senthil Kumar, S. J. Varjani, and S. Suganya, "Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling," *Bioresour. Technol.*, vol. 250, pp. 716-722, 2// 2018.
- [7] S. Hassanzadeh-Tabrizi, R. Pournajaf, A. Moradi-Faradonbeh, and S. Sadeghinejad, "Nanostructured CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties," *Ceramics International*, vol. 42, no. 12, pp. 14121-14125, 2016.
- [8] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "Polyacrylamide synthesis of nanostructured copper aluminate for photocatalytic application," *Journal of Advanced Materials and Processing*, vol. 5, no. 4, pp. 12-19, 2018.
- [9] W. Wei, L. Yang, W. H. Zhong, S. Y. Li, J. Cui, and Z. G. Wei, "Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 10, no. 4, pp. 1343- 1363, 2015.
- [10] G. Tomar, A. Thareja, and S. Sarkar, "Enhanced fluoride removal by hydroxyapatite-modified activated alumina," *International Journal of Environmental Science and Technology*, journal article vol. 12, no. 9, pp. 2809-2818, 2015.

که  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم از ماده‌ی جاذب و  $C_e$  (mgL<sup>-1</sup>) غلظت تعادلی جذب شونده در حالت تعادل است.  $Q^{\circ}$  و  $b$  پارامترهای لانگمویر هستند که به ترتیب مربوط به بیشترین ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جاذباند. مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی برای جذب رنگ متیل اورانژ ۰/۹۹۷۳ به دست آمد. این مطلب نشان می‌دهد که مکانیزم جذب از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. منحنی ایزوترم بر اساس معادله‌ی لانگمویر برای جذب رنگ متیلن بلو در شکل (۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۱۳. ایزوترم لانگمویر جذب رنگ متیلن بلو بر روی نانوکامپوزیت CoFe-30HA.

### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق ذرات نانوکامپوزیتی فریت کبالت هیدروکسی آپاتیت به روش رسوبی چند مرحله‌ای سنتز شد و تاثیر مقادیر مختلف هیدروکسی آپاتیت روی خواص آن بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که در روش هم رسوبی فریت کبالت به صورت خالص سنتز گردید. همچنین تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت در کامپوزیت تایید شد. نتایج FTIR وجود باندهای مربوط به گروه‌های فسفاتی و پیوندهای اکسیژن

- [11] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković, and M. Mitrić, "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 2, pp. 876-884, 4/1/ 2008.
- [12] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, E. Repo, S. Lou, and M. Sillanpää, "Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 445-452, 2016/01/01/ 2016.
- [13] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, and X. Xu, "Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 1, pp. 231-240, 1/15/ 2009.
- [14] M. Ibrahim, M. Labaki, J.-M. Giraudon, and J.-F. Lamouinier, "Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 383, p. 121139, 2020/02/05/ 2020.
- [15] G. Ghanizadeh and G. Asgari, "Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char," (in eng % @ 2008-2029 % [ 2009]), *Iranian Journal of Health and Environment, Research* vol. 2, no. 2, pp. 104-113, 2009.
- [16] H. Aghaei, A. A. Nourbakhsh, S. Karbasi, R. JavadKalbasi, M. Rafienia, N. Nourbakhsh, S. Bonakdar, and K. J. D. Mackenzie, "Investigation on bioactivity and cytotoxicity of mesoporous nano-composite MCM-48/hydroxyapatite for ibuprofen drug delivery," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7355-7362, 6/ / 2014.
- [17] F. Foroughi, S. Hassanzadeh-Tabrizi, and A. Bigham, "In situ microemulsion synthesis of hydroxyapatite-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a magnetic drug delivery system," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 68, pp. 774-779, 2016.
- [18] F. Foroughi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, and J. Amighian, "Microemulsion synthesis and magnetic properties of hydroxyapatite-encapsulated nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 382, pp. 182-187, 2015/05/15/ 2015.
- [19] F. Foroughi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, and A. Bigham, "In situ microemulsion synthesis of hydroxyapatite-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a magnetic drug delivery system," *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 68, pp. 774-779, Nov 1 2016.
- [20] F. Foroughi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, J. Amighian, and A. Saffar-Teluri, "A designed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite core-shell nanocomposite for Zn(II) removal with high efficiency," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, Part B, pp. 6844-6850, 2015/06/01/ 2015.
- [21] F. Foroughi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, and J. Amighian, "Microemulsion synthesis and magnetic properties of hydroxyapatite-encapsulated nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 382, no. Supplement C, pp. 182-187, 2015/05/15/ 2015.
- [22] H. Khandelwal and S. Prakash, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 4, no. 2, pp. 119-126, 2016.
- [23] G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, A. L. Tóth, Z. E. Horváth, J. Mihály, and C. Balázs, "Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 803-806, 3/ / 2010.
- [24] B. Chaudhuri, B. Mondal, D. K. Modak, K. Pramanik, and B. K. Chaudhuri, "Preparation and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shell and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> solution," *Materials Letters*, vol. 97, pp. 148-150, 4/15/ 2013.
- [25] H. Mohammadi, M. R. Nilforoushan, and M. Tayebi, "Effect of nanosilica addition on bioactivity and in vivo properties of calcium aluminate cement," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4335-4343, 2020/03/01/ 2020.
- [26] P. Kamalanathan, S. Ramesh, L. T. Bang, A. Niakan, C. Y. Tan, J. Purbolaksono, H. Chandran, and W. D. Teng, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, Part B, pp. 16349-16359, 12/ / 2014.
- [27] K. V. Chandekar and K. M. Kant, "Relaxation phenomenon and relaxivity of cetrimonium bromide (CTAB) coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 545, pp. 536-548, 2018/09/15/ 2018.
- [28] M. Auta and B. H. Hameed, "Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, vol. 237, no. 0, pp. 352-361, 2/1/ 2014.
- [29] A. Nezam, A. Saffar-Teluri, and S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "The high efficiency of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CuO nanocomposites as an adsorbent: synthesis and dye removal efficiency," *Res. Chem. Intermed.*, journal article vol. 42, no. 5, pp. 4999-5011, 2016.