

سنتز و شناسایی نانوجندسازه مغناطیسی هالوسیت نانولوله / نانوسلولز جهت حذف یون روی از محلول های آبی

رامین محمدعلی تهرانی^{۱*}، اشکان فریدن^۲ و فرشته هوشیار^۳

- ۱- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۵، بازنگری: تیر ۱۳۹۵، پذیرش: تیر ۱۳۹۵

چکیده: در این پژوهش، چندسازه مغناطیسی هالوسیت نانولوله/ نانوسلولز (M-NC/HNT) سنتز شد و به عنوان نانوجاذب برای حذف یون روی از محلول های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. نانولوله معدنی HNT با داشتن خواص منحصر به فرد برای نخستین بار در این پژوهش به همراه نانوسلولز پس از مغناطیسی شدن به صورت نانوجندسازه مورد استفاده قرار گرفت. بررسی و شناسایی این نانوجندسازه به کمک روش های طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. برای اندازه گیری مغناطیس پذیری از روش مغناطیس سنجی ارتعاش نمونه (VSM) استفاده شد. اثر عامل های موثر در فرایند حذف یون روی مانند، pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه فلز و دما، مطالعه و مقادیر بهینه تعیین شد. داده تعادل جذب به خوبی با مدل همدمای فروندلیچ منطبق شد. نتیجه ها نشان داد که چندسازه (M-NC/HNT) می تواند با بازده ۹۴/۴ درصد برای حذف یون روی از پساب صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. نتیجه های این پژوهش نشان داد نانوجاذب پیشنهادی با پایداری بالا می تواند به راحتی بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

واژه های کلیدی: روی، نانوسلولز، هالوسیت نانولوله، نانوجندسازه، نانوجاذب مغناطیسی

مقدمه

در سال های اخیر استفاده از نانوذرات به عنوان جاذب هایی با بازده جذب بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانوسلولزها (NCs) از جمله مشتقات سلولزی بسیار مهم دارای ویژگی های منحصر به فردی از جمله فراوانی منابع تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری، قیمت کم، مقاومت ویژه زیاد هستند و با ایجاد پایداری در نانوجندسازه سبب بهبود خواص کامپوزیت موجود می شود. هم چنین در

با توجه به توسعه پایدار، حفاظت از محیط زیست برای نسل های کنونی و آتی ضرورتی اجتناب ناپذیر است. روی از جمله آلاینده هایی است که موجب آسیب رساندن به محیط زیست آبی و به مخاطره افتادن سلامت انسان ها حیوانات و گیاهان می شود. روش های حذف فلزات سنگین رادرسه گروه روش های فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم می کنند [۱].

سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، روی نمک نیترات ۶ آب به ساخت شرکت مرک آلمان و HNT متعلق به شرکت Natural Nano امریکا و نانوسلولز از شرکت نانو نوین بسپار، استفاده شد. برای شناسایی نمونه‌ها و اندازه‌گیری از ترازوی آنالیتیکی با دقت ۰٫۰۰۱ گرم مدل AB204-S از شرکت Sartorius ساخت کشور آلمان، دستگاه همگن‌ساز مدل Heidolph، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips-EL30 ساخت کشور هلند، دستگاه طیف سنجی فرسرخ (FT-IR) مدل Bruker Tensor27 با استفاده از قرص KBr، دستگاه پراش پرتو ایکس، مدل Philips PW 1800 Diffractomete، دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای مدل 990 ساخت شرکت PG کشور انگلستان با سوخت هوا-اتیلن استفاده شد.

روش سنتز نانوذرات Fe_3O_4

برای سنتز نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) از روش هم رسوبی نمک‌های آهن استفاده شد. ۱۰ میلی‌مول آهن (II) سولفات ۷ آب به همراه ۱۹ میلی‌مول آهن (III) کلراید و ۰٫۸۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (غلظت) در ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی و گاززدایی شده حل شد. محلول حاصل قطره قطره، به ۲۵۰ ml سود ۱٫۵ مولار موجود در بالن سه دهانه افزوده شد. در طول واکنش محلول به شدت هم زده شد و واکنش تحت جو گاز نیتروژن انجام شد و دما نیز در طول واکنش باید در $80^\circ C$ ثابت نگه داشته شود. فرآورده کلوییدی سیاه رنگ به دست آمده با آهن ربا جمع آوری شده و پس از جدا کردن محلول، رسوب به دست آمده چندین بار با آب یون‌زدایی و گاززدایی شده، شست‌وشو شد. در نهایت فرآورده در بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری، در آب یون‌زدایی هوازدایی شده نگه‌داری شد. مقدار نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده mg/ml ۱۰ محاسبه شده است.

تهیه نانوچندسازه $M-NC/HNT$

برای تهیه جاذب با نسبت ۱ (پرکننده‌ها) به ۱۰ (زمینه)،

سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های طبیعی برای حذف انواع آلودگی‌ها مانند آلودگی‌های مرتبط با صنایع نفت و نساجی، همچنین حذف فلزات سنگین، مطرح شده و نتیجه‌های خوبی به دست آمده است. هالوسیت نانولوله (HNT) از گروه آلومینوسیلیکات‌های دولایه متشکل از گروه‌های $Al-OH$ در سطح داخلی و گروه‌های $Si-O-Si$ در سطح خارجی و به‌طور کلی از خانواده رس‌ها بوده که به‌طور طبیعی در کره زمین در طول میلیون‌ها سال تشکیل شده‌اند [۲]. یکی از کاربردهای HNT استفاده از آن به عنوان یک نانوجاذب طبیعی به صورت مجزا یا مخلوط در چندسازه‌ها برای حذف فلزات سنگین است [۲ و ۳]. استفاده از چندسازه سه جزیبی β -cyclodextrin HNT/ Fe_3O_4 در حذف اورانیم (VI) توسط یانگ و همکارانش [۴] گزارش شده است. آن‌ها ظرفیت حداکثر جذب را 24.49 میلی‌گرم به ازای یک گرم ماده جاذب در دمای محیط و pH برابر ۵ گزارش کرده‌اند. ژانگ و همکارانش [۵] با استفاده از چندسازه HNT/ Fe_3O_4 برای حذف رنگ کاتیونی متیل ویولت درصد حذف را 88% گزارش کرده‌اند. استفاده از نانوچندسازه‌ها به دلیل ظرفیت بالای جذب برای حذف فلزات سنگین از جمله روی، بسیار رایج بوده است. برای مثال، می‌توان به نانوچندسازه‌هایی از قبیل نانوچندسازه مغناطیسی بسپار اصلاح شده [۶]، نانوچندسازه پوسته برنج پوشش داده شده با پلی‌آنیلین [۷]، سلولز/ مونت موریلونیت [۸]، نانوچندسازه پلی‌پایرول پوشش داده شده با خاک اره اشاره کرد [۹]. ولی از به‌کارگیری HNT به صورت چندسازه مغناطیسی تقویت شده با نانوسلولز در حذف فلزات سنگین مانند روی، که هدف این پژوهش است، گزارش قابل استنادی تاکنون منتشر نشده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این پژوهش از آهن (III) کلراید، آهن (II) سولفات ۷ آب،

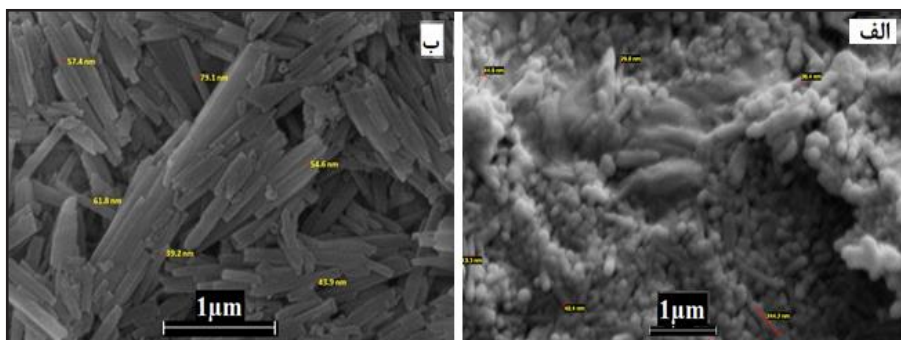
متخلخل، ناهموار و دارای خلل و فرج است. هم‌چنین نشان دهنده ساختار نامتعارف یا درهم، ذرات با بافتی ناهمگن است که باعث اتصال یا جذب بهتر فلز به سطح می‌شود [۱۰]. شکل ۱-ب تصویری از ساختار لوله ای HNT را نشان می‌دهد. و می‌توان قطر نانولوله‌های HNT را که در حدود ۳۸ تا ۶۲ نانومتر است، به خوبی مشاهده کرد [۱۱].

شناسایی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از طیف سنجی FT-IR در طیف IR این ترکیب که در شکل ۲ نشان داده شده است نوارهای 3438 و 1632 cm^{-1} به ترتیب به شیوه‌های ارتعاشی کششی و خمشی H-O-H مربوط به آب (رطوبت) جذب سطحی شده بر نمونه اختصاص دارند. در نهایت یک ارتعاش در ناحیه 582 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند Fe-O نیز دیده می‌شود [۱۲].

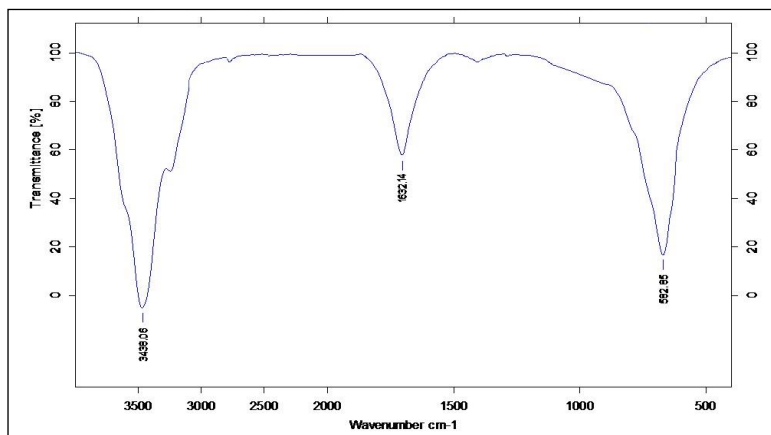
نخست مقدار 0.1 گرم از NC و 0.1 گرم از Fe_3O_4 به عنوان پرکننده و مقدار 0.1 گرم از HNT به عنوان زمینه وزن شد. سپس HNT در 20 ml آب رسوب‌زدایی پراکنده شد و برای مدت 20 دقیقه با همسان‌ساز با دور 13000 rpm همگن شد. سپس NC و Fe_3O_4 به‌طور جداگانه در 20 ml آب رسوب‌زدایی یکنواخت شدند و سپس کم‌کم، به محلول HNT افزوده شدند و محلول برای مدت 15 دقیقه همگن شد. در مرحله آخر محلول از جاذب با آهن‌ربای $1/4$ تسلا جدا شد و محلول دور ریخته شد و جاذب در آون خلاء در دمای $60^\circ C$ خشک شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی NC و HNT با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) براساس شکل ۱-الف SEM نانوسلولز دارای ساختار



شکل ۱ (الف) تصویر SEM نانوسلولز و (ب) تصویر SEM هالوسیت نانولوله



شکل ۲ طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4

شناسایی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی

(SEM) و تجزیه عنصری به روش EDX

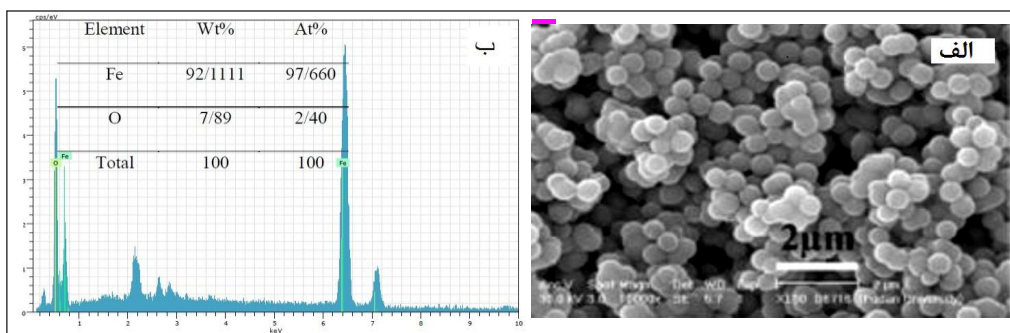
تصویرهای SEM نانوذرات Fe_3O_4 به منظور بررسی ریخت آن در شکل ۳-الف نشان داده شده است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی بیانگر کروی بودن و تا حد زیادی همگن بودن اندازه نانوذرات سنتز شده است. هم‌چنین تجزیه عنصری EDX در شکل ۳-ب حضور پیک‌های قوی از عناصر Fe و O را نشان می‌دهد که بیانگر اجزای ترکیب ذرات آهن اکسید سنتز شده است.

شناسایی نانوچندسازه M-NC/HNT با استفاده از طیف سنجی

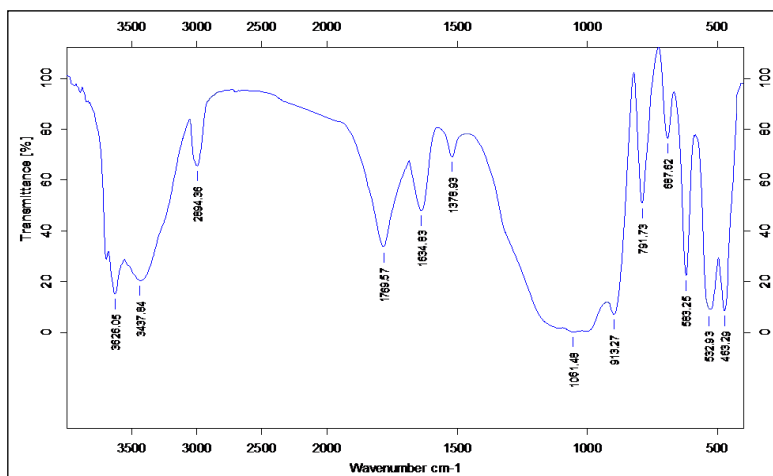
FT-IR

در شکل ۴ مجموعه پیک‌های این ترکیب شامل دو ارتعاش

کششی در ناحیه 3626 و 3437 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H، ارتعاش کششی در ناحیه 2894 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H، ارتعاش مربوط به پیوند C=O در ناحیه 1769 cm^{-1} ، ارتعاش کششی در ناحیه 1634 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H است [۱۳] ارتعاش خمشی مربوط به C-O-C در ناحیه 1061 cm^{-1} ، نوار ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به گونه Si-O-Si در ناحیه 913 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند O-H گروه‌های داخلی Al-O-H در ناحیه 791 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به پیوند Si-O در ناحیه 687 cm^{-1} ، هم‌چنین ارتعاش کششی مربوط به پیوند Fe-O در ناحیه 583 cm^{-1} است [۱۴] و در نهایت دو ارتعاش قوی در ناحیه 533 و 463 cm^{-1} که به ترتیب متعلق به ارتعاش کششی پیوند Si-O-Si و Al-O-Si است، را شامل می‌شود [۱۵ و ۱۶].



شکل ۳ الف) تصویر SEM نانوذرات آهن و ب) تجزیه عنصری به روش EDX نانوذرات آهن



شکل ۴ طیف FT-IR نانوچندسازه M-NC/HNT

شناسایی نانوجندسازه M-NC/HNT با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

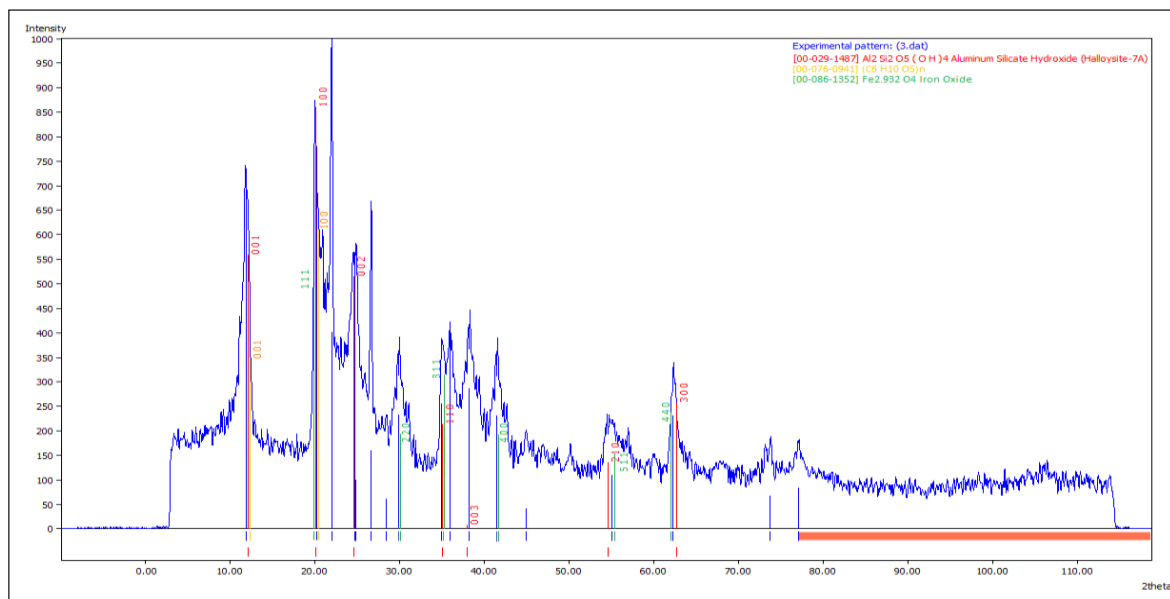
تصویرهای SEM نانوجندسازه M-NC/HNT به منظور بررسی ریخت آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در این تصاویر افزون بر مشاهده ساختار لوله‌ای هالوسیت، ذرات نانو اکسید آهن اندازه حدود ۳۷ تا ۷۹ نانومتر هم، در کنار ذرات نانسولوز بر روی این نانولوله‌ها قابل مشاهده است [۱۸].

بررسی ویژگی مغناطیسی

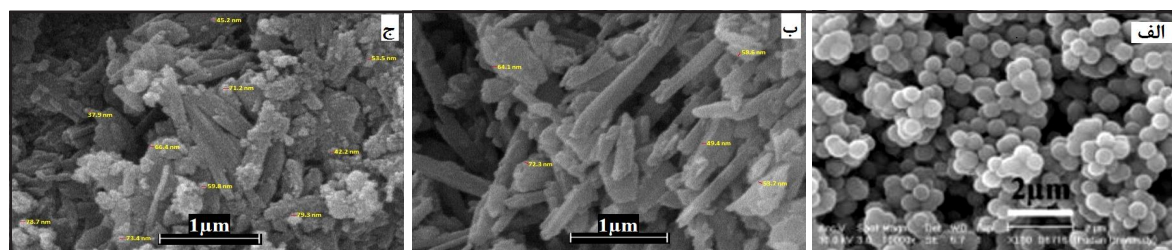
ویژگی مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوجندسازه

شناسایی نانوجندسازه M-NC/HNT با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

با توجه به شکل ۵ پیک‌های مشاهده شده با شدت بالا، در ناحیه 12.2° ، 19.6° و 20.5° حاصل از هم پوشانی پیک HNT و Fe_3O_4 است. همچنین پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 30.32° و 43.26° مربوط به Fe_3O_4 و پیک‌های مشاهده شده در ناحیه‌های 35.49° ، 57.20° و 62.87° حاصل هم پوشانی پیک‌های HNT و Fe_3O_4 است. پیک‌های دیگر که در شکل نشان داده شده اند، ساختار بلوری ترکیب را تأیید می‌کنند [۱۷].



شکل ۵ الگوی XRD نانوجندسازه M-NC/HNT

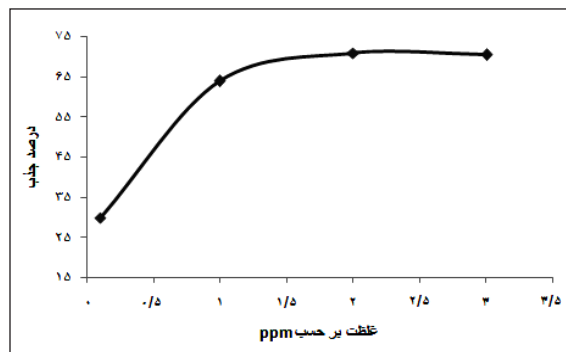


شکل ۶ (الف) تصویر SEM نانوذرات Fe_3O_4 ، (ب) تصویر SEM نانوجندسازه HNT/NC و (ج) تصویر SEM نانوجندسازه M-NC/HNT

علت افت درصد جذب، این است که با افزایش H^+ در محیط‌های اسیدی، رقابت H^+ برای جذب مکان‌های فعال بر روی جاذب نسبت به یون‌های Zn، بیشتر می‌شود. هم‌چنین، در pHهای بیشتر از ۷ یون روی به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند و باز هم درصد جذب کاهش پیدا می‌کند [۲۰].

بررسی اثر غلظت برای حذف یون روی به وسیله جاذب M-NC/HNT

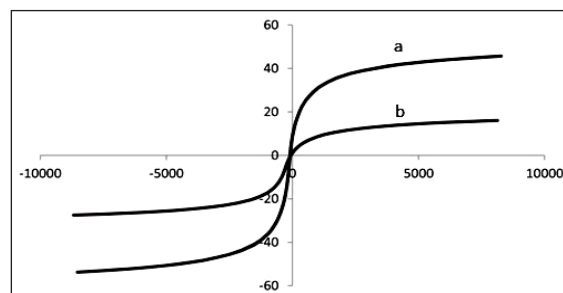
در این بررسی غلظت‌های متفاوت نیترات روی، از ۰٫۱ تا ۳ ppm، با pH برابر ۶، در زمان ۳۰ دقیقه و با دور ۱۵۰ rpm، با ۰٫۱ گرم جاذب مغناطیسی، در دمای محیط تماس داده شدند. نتیجه‌ها نشان داد که غلظت بهینه برای جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی ۲ ppm است. علت این که درصد جذب در غلظت‌های بیشتر از ۲ ppm تغییر چندانی نمی‌کند، به این دلیل است که جاذب در حال اشباع شدن است (شکل ۹).



شکل ۹ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب M-NC/HNT با تغییرات غلظت

بررسی اثر نسبت اجزا جاذب M-NC/HNT برای حذف یون روی در این بررسی محلول‌های روی نیترات، ۲ ppm، در زمان ۳۰ دقیقه و با pH برابر با ۶ و دور ۱۵۰ rpm، با ۰٫۱ گرم جاذب با نسبت‌های متفاوت، در دمای محیط تماس داده شدند. مشاهده شد که نسبت بهینه برای جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی، نسبت HNT به NC به Fe_3O_4 به ترتیب،

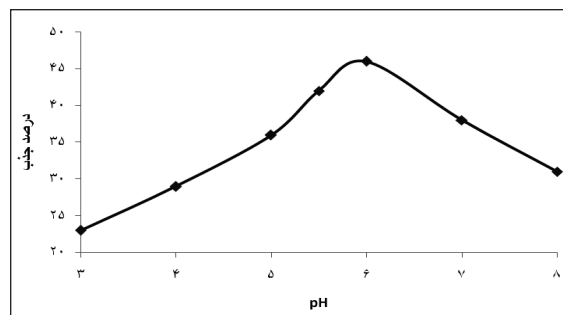
مغناطیسی M-NC/HNT با استفاده از دستگاه VSM اندازه‌گیری شد (شکل ۷).



شکل ۷ نمودار VSM گرفته شده از Fe_3O_4 (a) و M-NC/HNT (b)

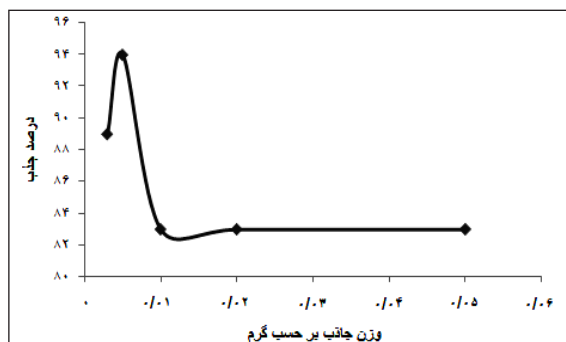
اشباع شدگی مغناطیسی برای نانوذرات Fe_3O_4 برابر با ۵۰ emu/g و برای جاذب M-NC/HNT برابر ۱۴ emu/g است. ویژگی مغناطیسی چندسازه امکان جداسازی آن را از محلول، با استفاده از آهن ربا فراهم می‌کند. کاهش ویژگی مغناطیسی چندسازه به دست آمده به دلیل وجود HNT و NC است [۱۹].

بررسی اثر pH در جاذب M-NC/HNT برای حذف یون روی در این عامل محلول‌های ۲ ppm از نیترات روی، در pHهای ۳ تا ۸، طی مدت زمان ۳۰ دقیقه، با دور ۱۵۰ rpm، با ۰٫۱ گرم جاذب مغناطیسی تماس داده شدند. مشاهده شد که pH بهینه برای جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی برابر با ۶ است (شکل ۸).



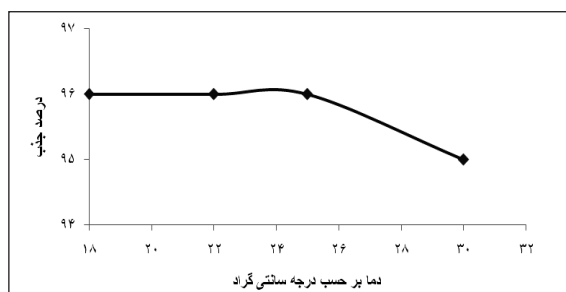
شکل ۸ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب M-NC/HNT آهن با تغییرات pH

بررسی اثر مقدار جاذب *M-NC/HNT* برای حذف یون روی در این بررسی محلول‌های ۲ ppm روی نیترات با pH برابر با ۶، در مدت زمان ۹۰ دقیقه، با دور ۲۵۰ در دمای محیط با مقادیر متفاوت جاذب از ۰٫۰۳ تا ۰٫۰۵ گرم تماس داده شدند. مشاهده شد که مقدار جاذب بهینه برای جاذب *M-NC/HNT* در حذف یون روی ۰٫۰۵ گرم است. مقدار جاذب مغناطیسی نشان می‌دهد که افزودن دو جزء به عنوان پرکننده به بستر HNT باعث شده است که مقدار جاذب در ۰٫۰۵ گرم بهینه شود (شکل ۱۲).



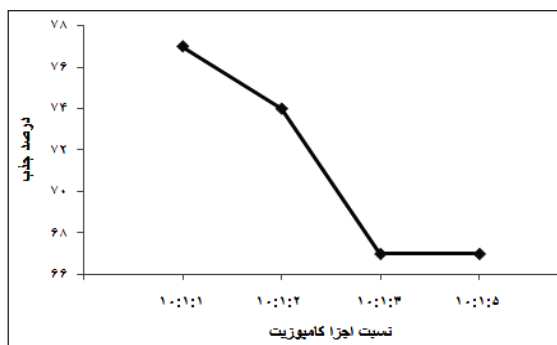
شکل ۱۲ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* با تغییرات وزن جاذب

بررسی اثر دما برای حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* در این بررسی مقدار ۰٫۰۵ گرم جاذب با محلول‌های نیترات روی ۲ ppm در pH برابر با ۶، در طی ۹۰ دقیقه و با دور ۲۵۰، در دماهای ۱۸ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد، تماس داده شدند. مشاهده شد که دمای بهینه برای حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* دمای محیط است (شکل ۱۳).



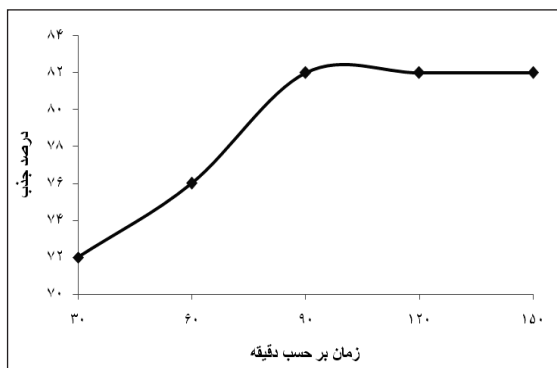
شکل ۱۳ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* با تغییرات دما

۱۰:۱:۱۰ است. به این دلیل است که هر چه مقدار HNT به عنوان بستر کم می‌شود، درصد جذب هم کمتر می‌شود (شکل ۱۰).



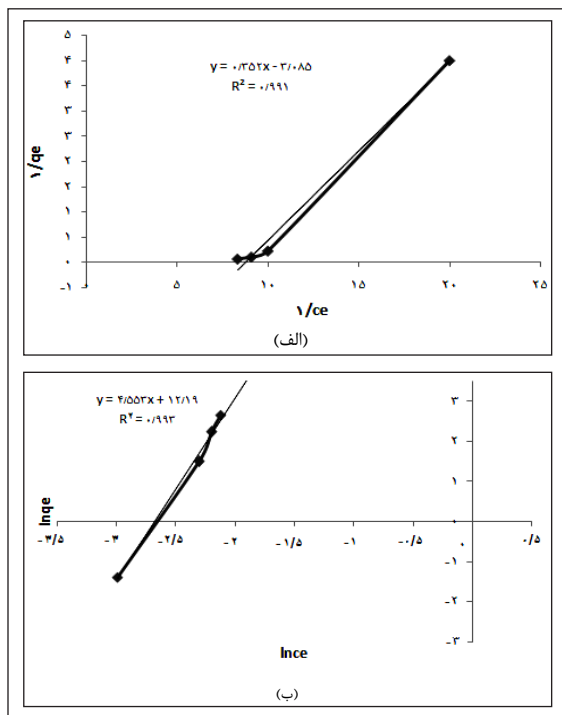
شکل ۱۰ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* با تغییرات نسبت جاذب

بررسی اثر زمان برای حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* در زمان‌های متفاوت از ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه، محلول‌های ۲ ppm نیترات روی با pH برابر ۶ و دور ۱۵۰، با مقدار ۰٫۰۱ گرم جاذب، (با نسبت ۱۰:۱) در دمای محیط تماس داده شدند. مشاهده شد که هرچه زمان بیشتر شود، جذب هم بیشتر می‌شود. زمان بهینه برای جاذب *M-NC/HNT* در حذف یون روی ۹۰ دقیقه است. علت ثابت شدن درصد جذب زمان‌های بیشتر از ۹۰ دقیقه، این است که جاذب اشباع می‌شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱ نمودار درصد حذف یون روی به وسیله جاذب *M-NC/HNT* با تغییرات زمان

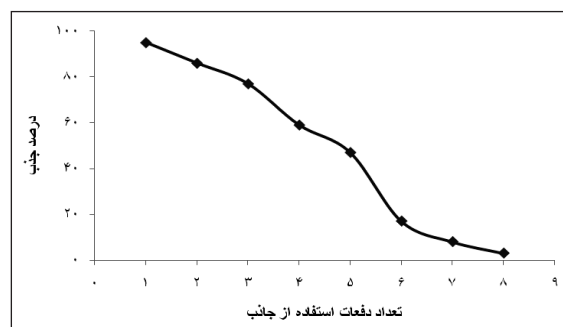
گرفته شود، به این منظور نمونه‌ها را از صافی عبور داده، سپس pH آن‌ها برابر با ۶ تنظیم شد و هر نمونه ۵ بار مورد تجزیه قرار گرفت. در مرحله اول خود نمونه بدون هیچ گونه افزایش یون روی، به دستگاه تزریق شد که به دلیل ناچیز بودن یون روی (II) در نمونه دستگاه، جذبی را نشان نداد. در مرحله دوم مقدار ۲۰ میکروگرم روی به نمونه‌ها افزوده شد و مقدار جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. در مرحله سوم جذب به نمونه‌ها افزوده شد و مقدار جذب یون روی به وسیله‌ی جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. هم‌چنان که دیده می‌شود، در پساب آبکاری نسبت به نمونه‌های آبی، مقدار بیشتری روی وجود دارد که پس از تماس با جاذب مقدار روی در نمونه‌ها به مقدار چشمگیری کاهش پیدا کرده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوچندسازه M-NC/HNT توانایی مناسبی در حذف یون روی از محلول‌های آبی دارد.



شکل ۱۴ (الف) نمودار هم‌دمای جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی با استفاده از مدل لانگمویر و (ب) نمودار هم‌دمای جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی با استفاده از مدل فروندلیچ

بررسی مقدار اشباع شدگی جاذب M-NC/HNT برای حذف یون روی

جاذب M-NC/HNT ۸ مرتبه برای حذف یون روی ۲ ppm مورد استفاده قرار گرفت. پس از هر بار استفاده، جاذب چند بار با نیتریک اسید ۳ M اسیدی شویی و چند بار آب شویی شد تا تمام یون جذب شده در جاذب و اسید اضافی خارج شده، دوباره مورد استفاده قرار گیرد. کمترین مقدار جذب پس از ۸ مرتبه بازیابی و استفاده از جاذب مشاهده شد (شکل ۱۴).



شکل ۱۴ نمودار درصد حذف یون روی بر جاذب M-NC/HNT در طی به کارگیری متوالی جاذب

بررسی نمودارهای هم‌دمای جاذب M-NC/HNT برای حذف یون روی

به محلول‌های نیترات روی با غلظت‌های متفاوت مقدار گرم ۰٫۰۰۵ گرم جاذب افزوده شد و تمام شرایط بهینه اعمال شد. پس از بررسی دو مدل لانگمویر (شکل ۱۵ نمودار الف) و فروندلیچ (شکل ۱۵ نمودار ب) مشخص شد که جاذب M-NC/HNT از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند.

بررسی نانوچندسازه M-NC/HNT بر روی پساب آبکاری

نمونه‌های حقیقی که مورد مطالعه قرار گرفتند، عبارت بودند از آب رودخانه فشم در استان تهران با pH برابر با ۶٫۹، آب شرب منطقه ۴ با pH برابر با ۷٫۱ و پساب آبکاری گالوانیزه کارگاه آبکاری، واقع در صالح آباد با pH برابر با ۶٫۴ که در آذر ماه سال ۹۳ گردآوری شده، مورد آزمون قرار گرفتند. برای شروع تجزیه نمونه‌ها، باید ذرات کلئیدی و معلق آن‌ها

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر به منظور بررسی فرایند حذف یون روی از نانوجندسازه M-NC/HNT به عنوان جاذب استفاده و تأثیر عامل‌های متفاوت بر فرایند مطالعه شد. تأثیر حضور همزمان نانو جاذب طبیعی HNT به همراه NC با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن‌ها موجب شد تا برای نخستین بار نانوجاذبی جدید برای حذف یون روی از نمونه‌های آبی معرفی شود. ضمن آن‌که مغناطیس شدن آن توسط نانوذرات Fe_3O_4 موجب شد تا قابلیت جذب و جمع‌آوری آن با بازده و سهولت بالاتری انجام گیرد. نتیجه‌های بررسی‌ها پس از انجام پنج مرتبه آزمایش مکرر نشان دادند، که عامل‌های بهینه برای حذف یون روی با نانوجاذب M-NC/HNT، pH برابر با ۶، زمان ۹۰ دقیقه، غلظت جاذب ۲ ppm، نسبت HNT به NC به Fe_3O_4 به ترتیب ۱:۱:۱۰، مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد هستند. جذب نهایی یون روی پس از محاسبه تکرارپذیری نتیجه‌ها ۹۴/۹ درصد با انحراف استاندارد نسبی ۱/۳ درصد بود. جاذب M-NC/HNT پس از ۸ بار بازیابی و استفاده دوباره به کمترین مقدار جذب یون روی رسید. مزیت روش به کار برده شده عدم تولید لجن از رسوبات شیمیایی و کاربرد آسان آن است. در بررسی‌های انجام شده بر روی دو مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ نشان دادند که جاذب M-NC/HNT در حذف یون روی از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند.

مراجع

- [۱] ر، کتال، کاربرد پلی پیروول برای حذف فلزهای سنگین کروم و روی (و حذف نیترات در آب، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۰.
- [2] Xing, L; Ni, W; Huo, P; Lu, Z; Liu, X; Luo, Y; Yan, Y; Appl. Surface Sci.; 259, 698-794; 2012.

جدول ۱ نتیجه‌های حذف یون روی در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار Zn^{2+} اضافه شده μg	درصد جذب یون روی (II)
آب رودخانه	----	N.D*
فشم	۲۰	۹۲/۶ (۴/۱)**
آب شرب	----	N.D
	۲۰	۹۲/۳ (۳/۷)
پساب آبکاری	----	۹۲/۸ (۲/۹)
گالوانیزه	۲۰	۹۳/۵ (۲/۶)

* Not Detection (قابل تشخیص نیست).

** RSD مربوط به ۵ بار تکرار آزمایش به دست آمده است.

مقایسه حداکثر ظرفیت جذب یون روی با استفاده از جاذب مغناطیسی $M(NC/HNTs)$ با دیگر جاذب‌ها

مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش‌ها، از نظر استفاده از جاذب در جدول ۲ نشان می‌دهد که اثر حذف یون روی با $M(NC/HNTs)$ به دلیل ظرفیت جذب بالاتر نسبت به دیگر جاذب‌ها، بهتر بوده است. افزون بر این، عواملی چون طبیعی بودن جاذب، غیر سمی بودن، سازگاری با محیط‌زیست، دارا بودن سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و سرعت جذب سریع از دیگر مزایای استفاده از این جاذب است.

جدول ۲ مقایسه روش‌های به کار برده شده برای اندازه‌گیری یون روی

روش	نام جاذب به کار رفته	حداکثر ظرفیت جاذب (mol/g)	منبع
FAAS	Mercaptobenzothiazole-clay	۱/۴۲	[۲۱]
FAAS	Turkish coals	۱/۸۵	[۲۲]
FAAS	Chabazite	۴/۱۵	[۲۳]
FAAS	Clinoptilolite	۵/۴۶	[۲۳]
FAAS	Carbon column	۷/۰۳	[۲۴]
FAAS	Activated carbon powdered	۸/۵۲	[۲۵]
FAAS	(M-NC/HNT)	۹/۴۵	در این پژوهش

- [3] Dong, Y; Liu, Zh; Chen, L; J. Radioana Nucl, Chem.; 4, 29; 2012.
- [4] Yang, S; Zong, P; Hu, J; Sheng, G; Wang, Q; Wang, X; J. Chem. Eng.; 214, 376-385; 2013.
- [5] Duan, J; Liu, R; Chen, T; Zhang, B; Liu, J; Desalin; 293, 46-52; 2012.
- [6] Ge, F; Li, M. M; Ye, H; Zhao, B. X; J. Hazard. Mater.; 7, 154-231; 2009.
- [7] Ghorbani, M; H. Eisazadeh and A.A. Gho-reyshy.; 3, 66-71; 2012.
- [8] Mahmoudian, Sh; Wahita, M; Ismailc, A.F; Yussufd. A.A; J. Carbo. Poly.; 88, 1251-1257; 2012.
- [9] Omraei, M; Esfandian, H; Katal, R; J. Elsevier. 15, 248-256; 2011.
- [10] Nakagatio, A.N; Iwamaoto, S; Yano, H; Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.; 80, 93-97; 2009.
- [11] Dong, Y; Liu, Zh; Chen, L; J. Rad. Nucl. Chem.; 292, 435-443; 2012.
- [12] Zhou, W.W; Tang, K.B; Zeng, S.Y. Y; Qi, X; Nanotech.; 19, 560-602; 2008.
- [13] Gurgel, L.V; Junior, O.K; Gil, P.P; Gil, L.F; Bio. Tech.; 99, 3077-3083; 2011.
- [14] Zhou, W.W; Tang, K.B; Zeng, S.Y; Qi, Y.X; Nanotech.; 19, 560-602; 2008.
- [15] Luo, P; Zhao, Y.F; Zhang, B; Liu, J.D; Yang, Y; Liu, J; Water Research; 44, 1489-1497; 2010.
- [16] Tierrablanca, E; Garcia, J; Roman, P; Silva, R; Appl. Catalys.; 381, 267- 273; 2010.
- [17] Lee, J; Sun, Q; Deng, Y; J. Bio. Mat.; 2, 162-168; 2008.
- [18] Nakagatio, A.N; Iwamaoto, S; Yano, H; Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.; 80, 93-97; 2009.
- [19] Xie, Y.F; Qian, D.Y; Wu, D.L; Ma, X.F; Chem. Eng. J. ; 168, 959-963; 2011.
- [20] Fan, L; Luo, Ch; Sun, M; Qiu, H; J. Mater. Chem.; 22, 1033; 2012.
- [21] A. Shukla, P. Dubey, J.L. Margrave, J. Haz. Mater. 95 (2002) 137.
- [22] H. Fan, D.D. Shao, J. Hu, X.K. Wang, Surf. Sci. 602 (2008) 778.
- [23] S. Mitra. The chemistry of soil processes, John Wiley & Sons, New York, (2003).
- [24] D.L. Zhao, S.H. Chen, S.B. Yang, X. Yang, Chem. Eng. J. 166 (2011) 1010.
- [25] D. Xu, C.L. Chen, X.L. Tan, J. Hu, X.K. Wang, Appl. Geochem. 22(2007) 2892.

Synthesis and characterization of magnetic nanocellulose/halloysite nanotube composite for zinc (II) removal from aqueous solutions

R.M.A.Tehrani^{1,*}, A. Faridan² and F. Hooshyar³

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Tehran, Iran
2. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Tehran, Iran
3. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Tehran, Iran

Abstract: In this study, magnetic nanocellulose/halloysite nanotubes (M-NC/HNT) composite was fabricated and studied as a nanoadsorbent for the removal of Zinc (II) from aqueous solutions. The HNT as a mineral nanotube with unique properties along with NC after magnetization were used as nanocomposite. The nano-adsorbent was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction analysis (XRD). The magnetization values of magnetic nanoparticles were measured by vibrating sample magnetometer (VSM). The effects of various parameters like pH, initial Zn (II) concentration, temperature, amount of adsorbent, and contact time on the efficiency of Zn (II) removal were studied and their values were then optimized. The adsorption equilibrium data fitted well with Freundlich isotherm model. The results showed that the (M-NC/HNT) composite could remove the Zn (II) from industrial wastewater with an efficiency of 94.4 %. The results of this study indicated that the proposed nanoadsorbent with high stability can be easily recovered and reused.

Keywords: Zinc, Nanocellulose, Halloysite nanotube, Nanocomposite, Magnetic nanoadsorbent.