

استفاده از بیو نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده از الیاف، نانو کریستال سلولز و کربوکسی متیل سلولز در

جذب فلزات سنگین نیکل و سرب

شقایق رضائزاد^۱، نورالدین نظرنژاد^{۲*}، حسین رسالتی^۳ و سید مجید ذبیح‌زاده^۴

۱- دانشجوی دکترای صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران،

پست الکترونیک: nazarnezhad91@gmail.com

۳- استاد، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۴- دانشیار، گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۹

چکیده

نانو کامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر مغناطیسی سلولز به‌طور گسترده‌ای در جذب آلودگی فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیق کاغذ مغناطیسی با استفاده از الیاف بلند تجاری کرافت (NMP)، الیاف مغناطیسی با گلوکونیک اسید ۱ درصد (1% NMP/GA)، نانو کریستال سلولز (MNCC) و کربوکسی متیل سلولز (MCMC) تولید و به‌عنوان جاذب در حذف آلودگی فلزات سنگین سرب و نیکل مورد استفاده قرار گرفتند. نانو کامپوزیت‌ها پس از تولید با آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و مغناطیس‌سنج ارتعاشی نمونه (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد که الیاف و کامپوزیت‌های مغناطیسی با موفقیت تولید شده و پیک‌های مربوط به نانو مگنتیت در تمام نمونه‌ها مشاهده شد. بررسی نانو مگنتیت و نانو کریستال سلولز نشان داد که بیشتر ذرات دارای اندازه به‌ترتیب در محدوده ۱۹ - ۱ و ۶۵-۱ نانومتر بودند. بالاترین اشباع مغناطیسی مربوط به کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز بود. نمونه‌های جذب به‌وسیله طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای مایکروویو مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون جذب فلزات سرب و نیکل نشان داد که بالاترین میزان جذب سرب و نیکل توسط جاذب 1% NMP/GA و کمترین میزان جذب سرب و نیکل به‌ترتیب با MCMC و نمونه شاهد بوده است. همچنین فلز سرب جذب بالاتری نسبت به نیکل با تمامی جاذب‌ها داشته است.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، مغناطیس، نانو کریستال سلولز، کربوکسی متیل سلولز، فلزات سنگین.

مقدمه

(Abdolshahinezhad et al., 2015). از آنجاکه یون‌های فلزی غیرقابل تجزیه زیستی هستند، سمیت آلودگی‌های فلزی آرام و بادوام زیاد است (Eslami & Nemati, 2015). فلزات سنگین به آن دسته از عناصر شیمیایی گفته می‌شود که

امروزه صنایع به‌طور بی‌سابقه‌ای باعث افزایش آلودگی فلزات سنگین در محیط‌زیست شده و این امر موجب به خطر افتادن حیات در خاک و آب می‌شود (Li et al., 2015;)

دانسیتته آنها بیش از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب هستند (Ebrahimi & Movahedian 2003). فلزات سنگین مانند سرب، مس، کروم، کادمیوم، نیکل، آهن، روی، آرسنیک، منگنز و جیوه از جمله رایج ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند. این آلاینده‌ها در فاضلاب صنایع آبکاری، چرم‌سازی، دباغی، ریخته‌گری، عکاسی، الکترونیک، کاغذسازی، معدن، پلاستیک، تولید کود و مواد شیمیایی وجود دارند (Tayeban *et al.*, 2012). سرب با دانسیته ۱۱/۳۴ گرم بر سانتی متر مکعب از جمله سمی ترین فلزات سنگین می‌باشد. سرب از فلزاتی است که عوارض سوء بسیاری را بر سلامت انسان بر جای می‌گذارد و باعث آسیب جدی مغزی مثل عقب ماندگی ذهنی، اختلالات رفتاری، مشکلات حافظه و تغییرات خلقی، اختلال بیوسنتز هموگلوبین و کم خونی می‌شود. به طور متوسط تخمین زده می‌شود که ۱۰ تا ۲۰ درصد آلودگی‌های سربی در اثر آب آشامیدنی می‌باشد. نیکل با دانسیته ۸/۹ گرم بر سانتی متر مکعب جزو فلزات سنگین محسوب می‌شود. نیکل یکی از عمومی ترین فلزات در آب‌های سطحی می‌باشد. مقادیر کم نیکل برای تولید گلبول‌های قرمز خون در بدن انسان نیاز است و سازمان بهداشت جهانی میزان دریافت روزانه قابل تحمل را در مورد نیکل ۰/۰۰۵ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن تعیین کرده است و در مقادیر بالاتر می‌تواند سمی باشد (D' Mello, 2003). نیکل در طولانی مدت می‌تواند باعث کاهش وزن بدن، صدماتی به قلب، کبد، تحریک پذیری و حساسیت بالا شود (Jalilian, 2011).

حذف مؤثر آلاینده‌ها از سیستم‌های آبی همچنان به عنوان یک چالش مهم مطرح بوده و محققان درصدد بهبود و ابداع روش‌های نوین هستند. متداول ترین روش‌ها شامل رسوب-دهی شیمیایی^۱، فیلتراسیون^۲، اکسیداسیون^۳، اسمز معکوس^۴، تبادل غشایی^۵ و تبادل یونی^۶ است (Shukla *et al.*, 2005; Davarpanah & Ahmadpour, 2014; Eslami &

با این حال این روش‌ها مشکلاتی مانند نیاز به تجهیزات فنی و سیستم‌های پایشی، کارایی پایین، تولید لجن سمی، هزینه و انرژی مورد نیاز بالا، حذف ناقص و عملکرد غیر گزینشی را دارند (Shukla *et al.*, 2005; Alaei & Hosseini, 2013; Eslami & Nemati, 2015). برخی از روش‌های غیر معمول تر در این زمینه نیز وجود دارد، از جمله شناورسازی، جذب زیستی، بازیابی الکتریکی، جداسازی غشایی، جذب روی مواد معدنی، جذب کربن فعال و غیره. تمامی این فناوری‌ها مزایا و محدودیت‌های خاصی دارند (Shukla *et al.*, 2005). در فرایند حذف فلزات سنگین، بعضی از روش‌های کاربردی برای حذف فلزات در غلظت‌های پایین کارایی قابل قبولی ندارند. به عنوان مثال روش رسوب‌دهی شیمیایی و روش تصفیه الکتروشیمیایی در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی چندانی نداشته و حتی می‌تواند در محلول ایجاد لجن کند (Eghbalpour & Manafi, 2013). یکی از کاربردی ترین روش‌ها استفاده از جاذب‌ها می‌باشد. ماده یا ترکیب موادی که در محیط‌های مختلف عمل جذب را انجام می‌دهند. جاذب‌ها انواع مختلفی دارند و به چهار دسته طبیعی (آلی)، معدنی، سنتزی و طبیعی فراوری شده تقسیم می‌شوند (Shukla *et al.*, 2005). به طور نسبی جاذب‌های زیستی دارای مواد طبیعی ارزان بوده، در دسترس هستند و شدت جذب قابل قبول دارند. استفاده از مواد طبیعی به دلایلی مانند زیست تخریب پذیری، تجدید پذیری، هزینه پایین، دارای ظرفیت جذب و انتخاب پذیری بالا بوده و بر اکوسیستم اثر منفی کمتری دارند (Davarpanah & Ahmadpour, 2014). جذب بین دو ماده به سه صورت شیمیایی، فیزیکی و الکترواستاتیکی انجام می‌شود (Shahmohammadi & Khajeh, 2010). جاذب‌های اصلاح شده و ترکیبی از جمله مواردی هستند که مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. جاذب‌های کامپوزیتی، در واقع جاذب‌های اصلاح شده‌ای هستند که

۱- Chemical deposition
 2- Filtration
 3- Oxidation

4 -Reverse Osmosis
 5 -Membrane
 6 -Ion Exchange

1- Chemical deposition
 2- Filtration
 3- Oxidation

حذف مقدار زیادی از آلاینده‌های آلی و غیر آلی از جمله فلزات سنگین را ممکن می‌سازد (Gómez-Pastora *et al.*, 2014). استفاده از اکسید آهن مگنتیت به دلیل زیست سازگاری، خاصیت پارامغناطیسی قوی، سمیت کمتر و سهولت سنتز از بقیه نانو ذرات مغناطیسی رایج تر است (Fathi & Moghadamianpour, 2016).

هدف از این تحقیق، تولید الیاف مغناطیسی و نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز و کربوکسی متیل سلولز و بررسی ویژگی مغناطیسی در کاغذهای تهیه شده و استفاده از آنها به عنوان جاذب می‌باشد. ویژگی‌های مورفولوژیکی و مغناطیسی کاغذهای ساخته شده به وسیله AFM، SEM، XRD و VSM بررسی شدند. سپس میزان حذف دو فلز سنگین سرب و نیکل تعیین شد.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر کاغذ کرافت الیاف بلند از کارخانه چوب و کاغذ مازندران، نانو کریستال سلولز از شرکت نانو نوین پلیمر، کلرید آهن (II) چهارآبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن (III) شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، گلوکونیک اسید ($C_6H_{12}O_7$)، کیتوزان ($C_6H_{11}NO_4$)، آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH)، اپی کلروهیدرین (C_3H_5CLO)، هیدروکلریک اسید (HCL)، اتانول (C_2H_5OH)، نمک سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نمک نیکل $Ni(NO_3)_2$ از شرکت مرک تهیه شدند.

آماده‌سازی خمیر الیاف بلند

ابتدا خمیر کاغذ کرافت الیاف بلند به اندازه‌های کوچک برش داده شده و بعد به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیس کرده و توسط دستگاه بازکننده الیاف به خمیر کاغذ تبدیل شد. از سوسپانسیون خمیر آبیگری و در نهایت درصد رطوبت خمیر حاصل تعیین شد.

تولید نانو کامپوزیت مغناطیسی

برای تولید نانو کامپوزیت مغناطیسی از نانو کریستال سلولز

از ترکیب دو یا چند ماده آلی، معدنی و پلیمری تهیه می‌شوند که می‌توان با اصلاح آنها تا حد زیادی کاستی‌های جاذب‌های معمولی را رفع کرد (Davarpanah & Ahmadpour, 2014; Abdolshahinezhad *et al.*, 2015). به‌طور کلی عوامل نگهداشت عناصر فلزات سنگین روی جاذب‌ها را می‌توان تبادل یونی، رسوب و جذب الکترواستاتیکی کاتیون‌های فلزی توسط سایت‌های دارای بار منفی در سطح جاذب ذکر کرد (Fuhrman *et al.*, 2007; Rios *et al.*, 2008). pH جزو فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر دارد (Mall *et al.*, 2005).

کامپوزیت‌های مغناطیسی از جمله جاذب‌های ترکیبی هستند که می‌توانند در تصفیه و خارج نمودن فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند. این جاذب‌ها از ترکیب نانو ذرات مغناطیسی مانند نانو مگنتیت و یک ماده پلیمری تهیه می‌شوند. سطح نانو ذرات اصلاح می‌شود تا بتواند به کاتیون‌های فلز سنگین موجود مانند نیکل، کادمیوم، سرب و ... متصل شده آنها را از آب جدا کند که می‌توان آنها را در غلظت‌های کم نیز مورد استفاده قرار داد (Mahdieh *et al.*, 2015; Jiriae *et al.*, 2016; Anbia & Rahimi, 2016). نمونه‌ای از این کامپوزیت‌ها، الیاف کاغذ (سلولز) و نانوذرات مغناطیسی می‌باشد (Small & Johnston, 2009). پلیمر مغناطیسی کربوهیدراتی مثل سلولز به دلیل ویژگی‌های طبیعی ماده سلولزی به‌علاوه اتصالات ذرات که ویژگی‌های مغناطیسی را به نمایش می‌گذارند، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Kaco *et al.*, 2017). مزیت این روش این است که نانو ذرات مغناطیسی به دلیل خواص مغناطیسی، قابلیت جداسازی و بازیابی آسان، قابلیت چندین بار استفاده، ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی - شیمیایی، نسبت مساحت سطح به حجم بالا، تولید پسماند ثانویه کمتر، همچنین در نهایت می‌توان آنها را توسط یک آهنربای ساده جدا کرد (Mahdieh *et al.*, 2015; Jiriae *et al.*, 2016; Anbia & Rahimi, 2016). سنتز نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی، با به‌کارگیری گروه‌های عاملی بر سطح آن بازدهی بالایی برای

زدن ادامه یافت. پس از مدت زمان تیمار، رسوب حاصل تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شستشو داده شد (Cao et al., 2015).

ساخت کاغذ دست‌ساز

پس از تولید الیاف مغناطیسی به روش سنتز همزمان، کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی با وزن پایه ۱۲۰ گرم بر مترمربع مطابق با استاندارد TAPPI تهیه شد.

جذب

در این پژوهش توانایی جذب فلز سنگین توسط شش جاذب تولید شده مورد مطالعه قرار گرفت. برای اینکار از محلول آبی دو فلز سرب و نیکل استفاده شد. شرایط آزمایش جذب در جدول ۱ آورده شده است و تعداد ۶ نمونه برای آزمون جذب مورد استفاده قرار گرفت که شامل: کاغذ شاهد، کاغذ مغناطیس شده با نمک آهن، کاغذ مغناطیس شده به-علاوه افزودنی گلوکونیک اسید ۱ درصد، کاغذ با پوشش نانوکامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز، کاغذ با پوشش نانوکامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز اکسید شده و کاغذ با پوشش نانوکامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز می‌باشند.

برای آماده‌سازی محلول نیکل و سرب به ترتیب از نمک سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نمک نیکل $Ni(NO_3)_2$ استفاده شد. محلول استاندارد فلزات سرب و نیکل (۱۰۰۰ ppm) با آب دیونیزه تهیه شد. برای هر آزمایش از ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ ppm استفاده شد. pH محلول‌ها با محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. سپس از صافی عبور داده شده و از محلول خروجی برای انجام آزمون جذب با دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای مایکروویو استفاده شد. همچنین درصد جذب نمونه فلزات سنگین سرب و نیکل با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد (Naghizadeh & Momeni, 2015).

(NCC) و کربوکسی متیل سلولز (CMC)، (۰/۵ گرم) کلرید آهن (II) چهارآبه، (۱ گرم) کلرید آهن (III) شش آبه و (۰/۶ گرم) کیتوزان در ۲۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون آبی NCC و CMC ۱/۵ درصد وزنی (wt%) و در اتمسفر نیتروژن مخلوط شدند. پس از اینکه مواد کاملاً با هم مخلوط شدند، آمونیوم هیدروکسید تا رسیدن به pH حدود ۱۱ طی هم‌زدن پیوسته، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. سپس اپی‌کلروهیدرین (۲ درصد بر مبنای وزن خشک ماده اولیه سلولزی) به مخلوط افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن پیوسته قرار گرفت. پس از مدت زمان تیمار، رسوب حاصل تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شستشو داده شد (Cao et al., 2015).

پوشش‌دهی کاغذ با نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده ابتدا کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۱۲۰ گرم بر مترمربع و با استفاده از الیاف بلند کرافت طبق استاندارد TAPPI با شماره T205-om 416 ساخته شد. سپس محلول پوشش‌دهی با یک گرم نانو کامپوزیت مغناطیسی بر اساس وزن خشک در آب دیونیزه شده با غلظت ۲ درصد تهیه شد. کاغذ آماده شده روی یک پلیت و بین دو رینگ قرار داده و ثابت گردید، سپس کاغذ با محلول پوشش‌دهی آغشته شد.

مغناطیس کردن الیاف سلولزی با سنتز همزمان الیاف و نمک‌های آهن

برای سنتز همزمان (۰/۵ گرم) کلرید آهن (II) چهارآبه (۱ گرم) کلرید آهن (III) شش آبه و (۰/۶ گرم) کیتوزان و گلوکونیک اسید با درصدهای صفر و یک درصد بر مبنای وزن خشک الیاف در ۲۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون آبی ۱/۵ درصد وزنی (wt%) الیاف بلند کرافت در اتمسفر نیتروژن مخلوط شدند. آمونیوم هیدروکسید تا رسیدن به pH حدود ۱۱ تحت هم‌زدن پیوسته، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. سپس اپی‌کلروهیدرین (۲ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ) به مخلوط اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم

رابطه (۱)

$$R = \frac{Co - Ce}{Co} \times 100$$

R = درصد جذب

Co = غلظت اولیه فلز (ppm)

Ce = غلظت پس از جذب (ppm)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های مغناطیسی تهیه شده در دو مرحله آزمایش‌ها، الیاف مغناطیسی و کاغذهای پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز و نانو کریستال سلولز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEC-SNE-4500 ساخت کره جنوبی استفاده شد.

جدول ۱- شرایط آزمایش جذب

غلظت اولیه فلز (ppm)	زمان (ساعت)	مقدار جاذب (گرم)	دما (°C)	فلزات	pH
۳۰	۲ ساعت	۰/۸ گرم	دمای محیط آزمایشگاه	نیکل و سرب	۶

نتایج

بررسی میکروسکوپی

شکل ۱ به ترتیب مربوط به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات مگنتیت، الیاف و کاغذهای پوشش داده شده و شکل ۲ توزیع اندازه نانو ذرات مگنتیت و نانو کریستال سلولز می‌باشد.

شکل ۱ (الف)، ساختار یکنواخت مکعبی شکل در نمونه نانو مگنتیت را نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۱ (ب و پ)، رسوب نانو مگنتیت روی سطح الیاف با فلش نشان داده شده است و شکل ۱ (ج و د)، کاغذهای پوشش داده شده با نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر رسوب بر سطح الیاف، نفوذ نانو کامپوزیت به کاغذ نیز تا حدی اتفاق افتاده است.

پراش اشعه ایکس (XRD)

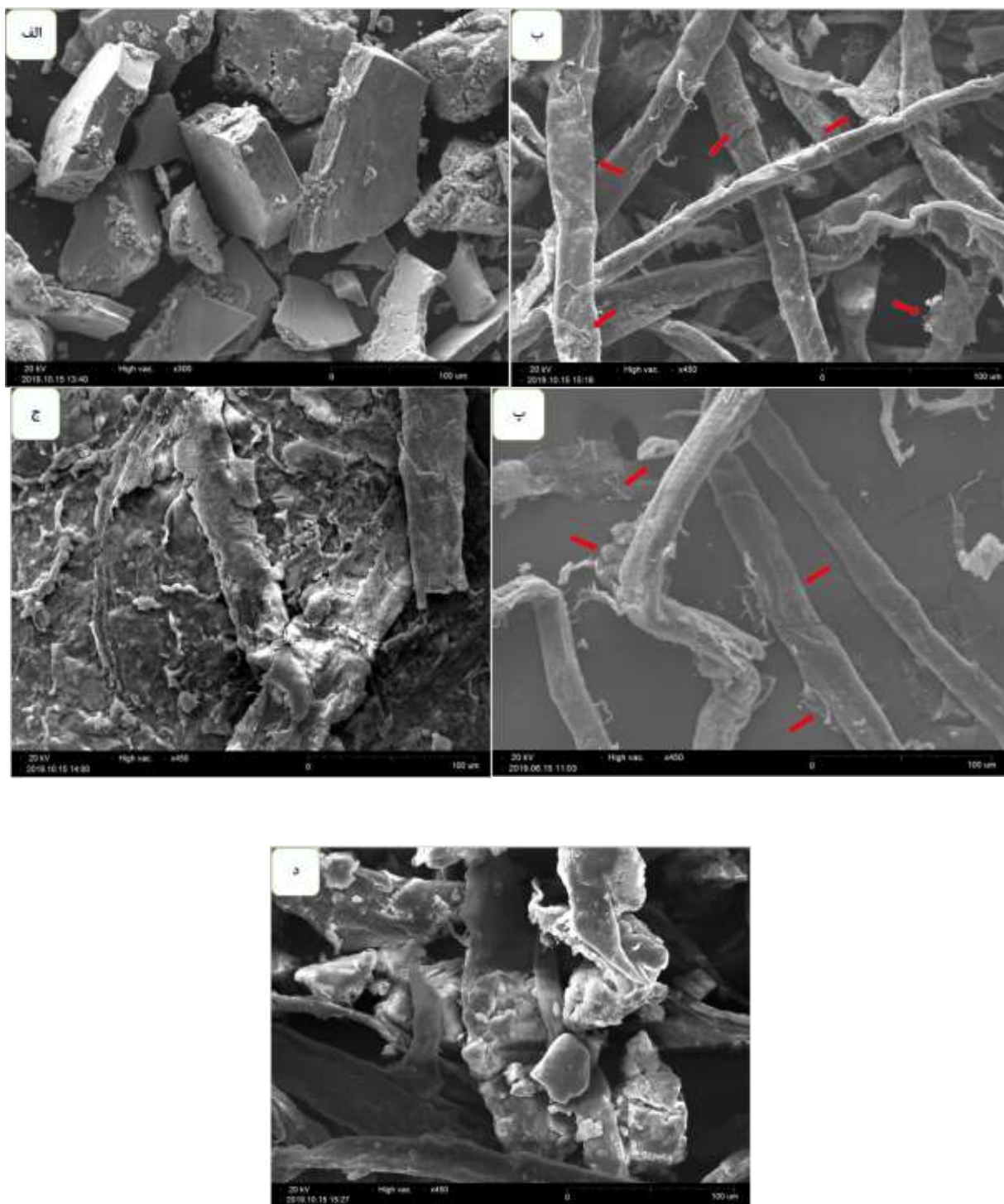
بررسی نمونه‌های تولید شده به وسیله پراش پرتو ایکس، با دستگاه XRD Instrument مدل X'Pert MPD شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند با ولتاژ ۴۰ کیلووات و ۳۰ میلی‌آمپر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین زاویه دو تتا (Θ) مورد اندازه‌گیری بین ۵-۱۱۰ بوده است.

میکروسکوپ نیروی اتمی

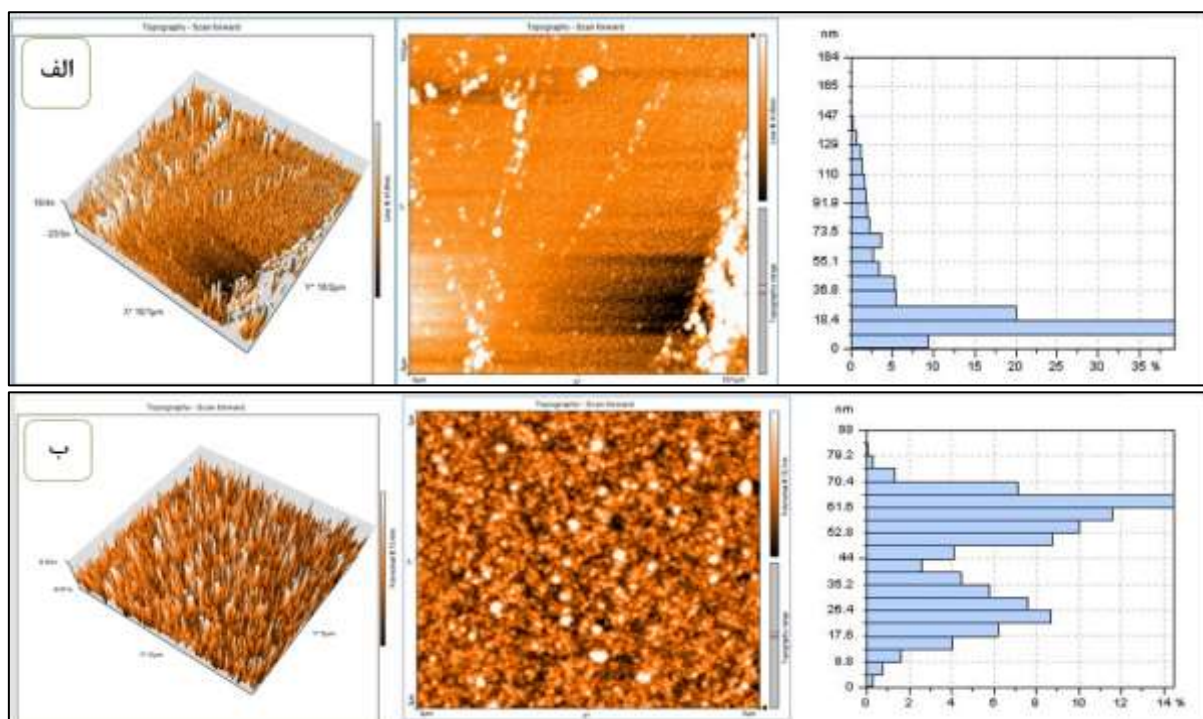
برای تعیین اندازه نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده در این تحقیق از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Easyscan2Flex ساخت سوئیس استفاده شد.

خواص مغناطیسی

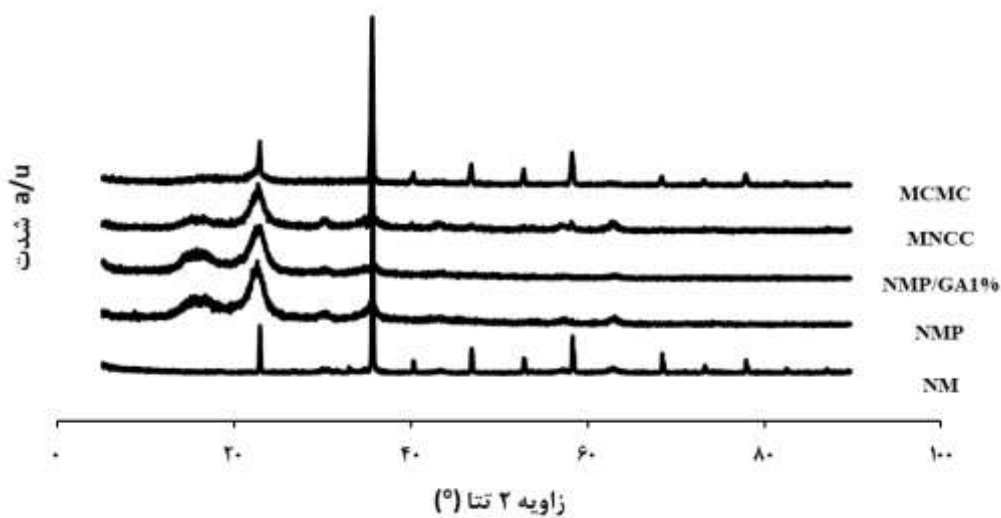
ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مدل MDKB ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر انجام شد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نانو مگنتیت (الف)، الیاف مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (ب)، کاغذ مغناطیسی تولید شده با سنتز درجا الیاف و نمک‌های آهن و گلوکونیک اسید ۱ درصد (پ)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (ج) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (د)



شکل ۲- شکل سه بعدی، توپوگرافی سطح و نمودار توزیع اندازه ذرات نانو مگنتیت (الف) و نانو کریستال سلولز (ب)



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس برای نانو مگنتیت (NM)، الیاف مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (NMP)، کاغذ مغناطیسی تولید شده با سنتز درجا الیاف و نمک‌های آهن و گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (MNCC) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC)

مغناطیسی نانو کریستال سلولز و کربوکسی متیل سلولز نشان می‌دهد که ناخالصی در نمونه‌ها وجود نداشته و دارای مرحله خالص ماده نانو مگنتیت می‌باشند. همچنین در الگوی مربوط به نانو مگنتیت پیک‌های شدیدتری نسبت به نمونه‌های دیگر مشاهده می‌شود.

آزمون مغناطیسی

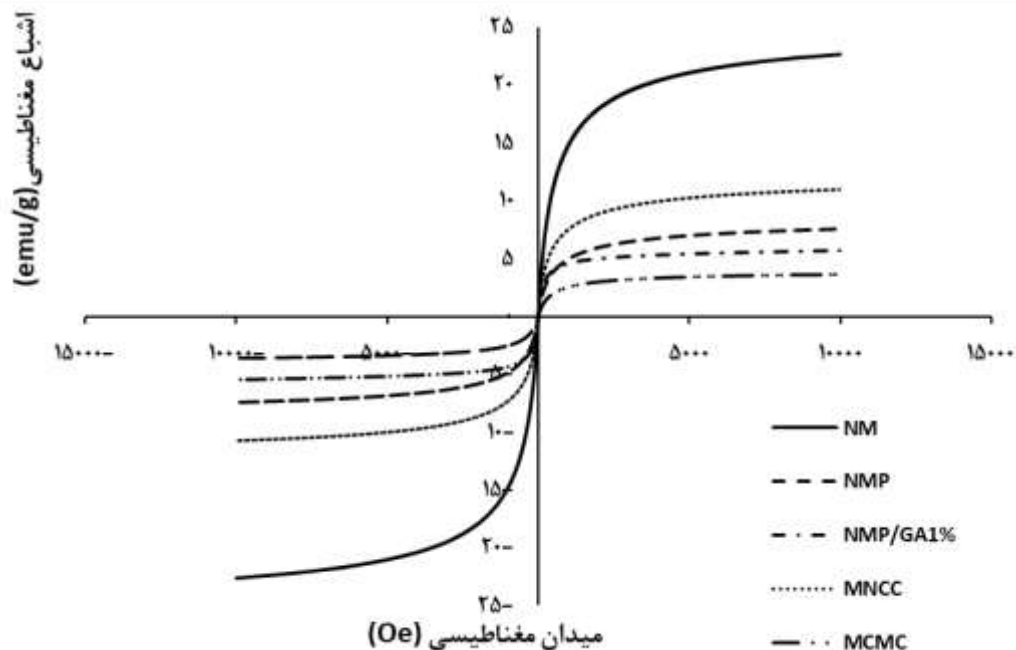
شکل ۴ میزان اشباع مغناطیسی نمونه‌های مورد آزمایش را نشان می‌دهد. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تولید شده با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت.

نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل ۲ (الف) نشان می‌دهد که اندازه نانو مگنتیت در محدوده ۱ تا ۸۴ نانومتر قرار دارند. همچنین شکل ۲ (ب) نیز نشان می‌دهد که اندازه ذرات نانو کریستال سلولز در محدوده ۱ تا ۹۳ نانومتر می‌باشد.

پراش اشعه ایکس

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مورد آزمایش را نشان می‌دهد.

الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های نانو مگنتیت، الیاف مغناطیسی و کاغذهای پوشش داده شده با کامپوزیت



شکل ۴- نمودار پسماند مغناطیسی برای نانو مگنتیت (NM)، الیاف مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (NMP)، کاغذ مغناطیسی تولید شده با سنتز درجا الیاف و نمک‌های آهن و گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (MNCC) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC)

نمونه‌ها صفر می‌باشد. اشباع مغناطیسی کاغذ مغناطیس شده بدون ماده افزودنی $7/54 \text{ emu/g}$ و در نمونه‌های دارای گلوکونیک اسید با ۱ درصد $5/64 \text{ emu/g}$ است. همچنین

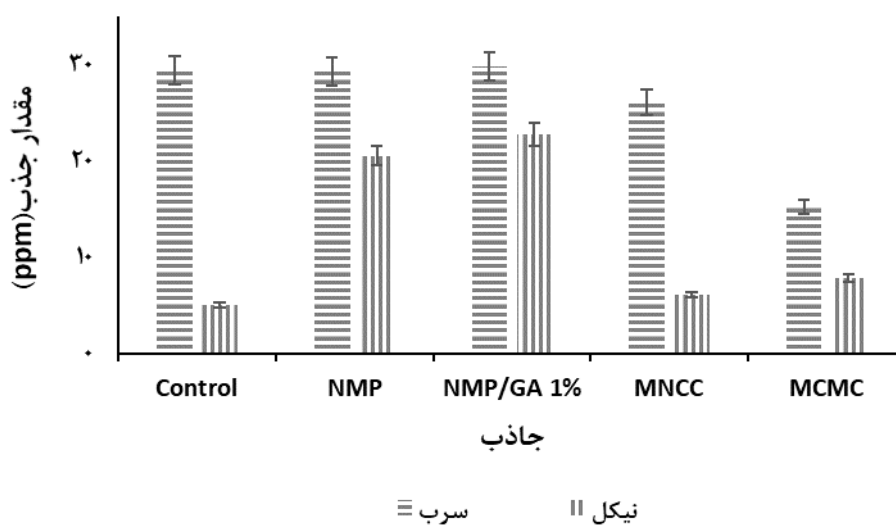
آزمون مغناطیسی نشان داد که نانو مگنتیت خالص تولید شده اشباع مغناطیسی برابر 25 emu/g دارد. همچنین با توجه به اینکه نمودارها از مبدأ عبور کردند، وادارندگی اجباری

مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (NMP)، کاغذ مغناطیسی با گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (MNCC) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC) را نشان می‌دهد. شکل ۶ نمودار جذب و جدول ۳ درصد جذب فلزات سرب و نیکل را در محلول مخلوط دو فلز و در جذب رقابتی نشان می‌دهد.

اشباع مغناطیسی در کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر نانو کریستال سلولز و کربوکسی متیل سلولز مغناطیسی شده به ترتیب $10/9 \text{ emu/g}$ و $3/6 \text{ emu/g}$ می‌باشد.

جذب فلزات سرب و نیکل

شکل ۵ نمودار جذب فلزات سنگین سرب و نیکل و جدول ۲ درصد جذب با جاذب‌های نانو مگنتیت (NM)، الیاف



شکل ۵- جذب فلزات سنگین سرب و نیکل با جاذب‌های نانو مگنتیت (NM)، الیاف مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (NMP)، کاغذ مغناطیسی تولید شده با گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (MNCC) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC)

جدول ۲- درصد حذف فلزات سنگین سرب و نیکل

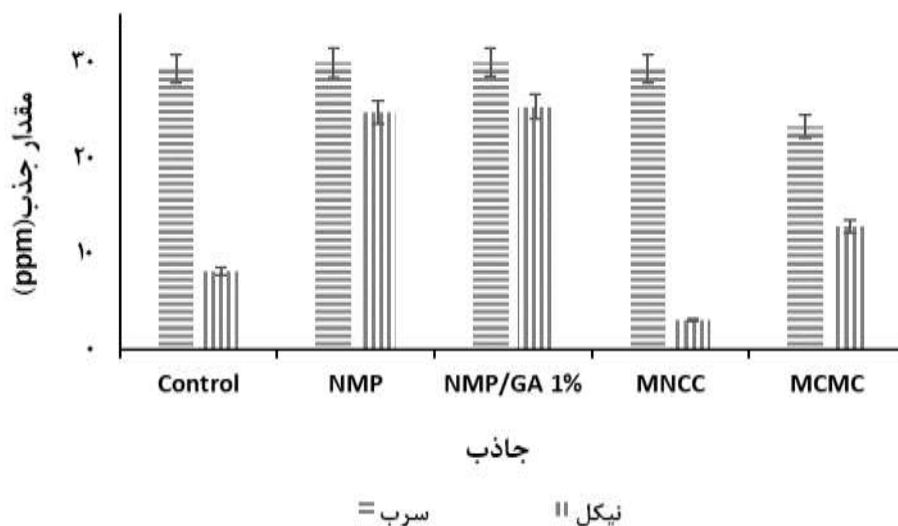
	Control	NMP	NMP/GA 1%	MNCC	MCMC
سرب	۹۸/۰۲	۹۸/۷۲	۹۹/۶	۹۰/۳۳	۵۰/۹۲
نیکل	۱۶/۶۷	۶۸/۵۲	۷۵/۹۲	۲۰/۲۷	۲۶/۱۸

مشابه بوده اما در مورد فلز نیکل در کاغذ مغناطیسی درصد جذب به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است. همان‌طور که نمودارها نشان می‌دهد جذب سرب حدوداً در تمام نمونه‌ها

در شکل ۵ و جدول ۲ می‌توان مقایسه بین درصد جذب در کاغذ غیر مغناطیسی و کاغذ مغناطیسی شده را مشاهده کرد. در مورد فلز سرب درصد جذب با دو جاذب مذکور، تقریباً

لیگنوسلولزی، مقدار جذب سرب متفاوت شده است.

یکسان می‌باشد که نشان می‌دهد جذب سرب به مغناطیس ارتباطی نداشته و فقط با توجه به میزان تخلخل ماده



شکل ۶- جذب فلزات سنگین سرب و نیکل در محلول رقابتی (همزمان) با جاذب‌های نانو مگنتیت (NM)، الیاف مغناطیسی با نمک‌های آهن و بدون ماده افزودنی (NMP)، کاغذ مغناطیسی تولید شده با گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%)، کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز (MNCC) و کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC)

جدول ۳- درصد حذف فلزات سنگین سرب و نیکل در محلول رقابتی (همزمان)

	Control	NMP	NMP/GA 1%	MNCC	MCMC
سرب	۹۷/۶۲	۹۹/۴۶	۹۹/۵۱	۹۸/۱۴	۷۷/۳۸
نیکل	۲۷/۰۶	۸۲/۳۳	۸۴/۲۵	۱۰/۱۶	۴۲/۷۸

یکنواختی را نشان می‌دهد. شکل‌گیری این ساختار به دلیل تجمع ذرات با هم است. ذرات نانو مگنتیت به دلیل جاذبه قوی بین ذرات، نیروی واندروالس و انرژی سطحی بالا تمایل به تجمع دارند (Attared *et al.*, 2016). شکل ۱ (ج و د) حکایت از رسوب لایه پوشش نانوکامپوزیت مغناطیسی روی سطح الیاف و همچنین ورود به ساختار کاغذ و رسوب در فضای خالی بین الیاف داشت. همچنین تصاویر مربوط به کاغذهای پوشش‌دهی شده به وضوح نشان داد که نانو کامپوزیت مغناطیسی پوشش داده شده علاوه بر سطح الیاف

شکل ۶ و جدول ۳ نشان می‌دهد که جذب فلز سرب و نیکل با جاذب کاغذ مغناطیس شده و بدون مواد افزاینده (NMP) تقریباً مشابه با نمونه کاغذ مغناطیسی تولید شده با سنتز درجا الیاف و نمک‌های آهن و گلوکونیک اسید ۱ درصد (NMP/GA 1%) بوده است؛ اما جذب فلز نیکل در این دو جاذب نسبت به نمونه شاهد افزایش نشان داده است.

بحث

شکل ۱ (الف) نانو مگنتیت با ساختار مکعبی شکل

تا حدود زیادی در خلل و فرج کاغذ نفوذ کرده و علاوه بر درگیری مکانیکی با سطح الیاف، پیوندهای شیمیایی بین نانو کامپوزیت مغناطیسی و الیاف نیز ایجاد شده است. شکل ۱ (ب و پ) نشان می‌دهد که نمک‌های آهن پس از تیمار روی سطح الیاف رسوب کرده است. پس از تیمار مغناطیسی سطح الیاف تمایل به زبری داشته، همچنین سطح الیاف نسبت به الیاف قبل از تیمار کاملاً تغییر کرده بود.

الگوی پراش اشعه ایکس دارای پنج پیک مهم در زاویه ۲ تا ۳۵، ۴۱، ۵۰، ۶۷ و ۷۴ بوده که پیک‌های اصلی مشخصه نانو مگنتیت هستند (Small and Johnston, 2009; Long et al., 2009; Mashkour et al., 2011, Cao et al., 2015). نانو اکسید آهن دارای ساختارهای متفاوتی مانند مگنتیت (Fe_3O_4)، ماگمایت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، هماتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و هیدروکسید آهن ($\beta\text{-FeOOH}$) می‌باشد (Zboril et al., 2002). در تولید نانو مگنتیت، ساختارهای دیگر به‌عنوان ناخالصی تولید می‌شوند. الگوی پراش اشعه ایکس آنها حکایت از آن داشت که تمامی نمونه‌ها دارای فاز خالص نانو مگنتیت هستند. پراش اشعه ایکس نیز برای نمونه‌های کاغذ با تیمار مغناطیسی دارای دو پیک مهم در زوایای ۲ تا برابر ۱۷ و ۲۲/۶۱ بودند که مربوط به ساختار سلولز نوع یک (I) می‌باشد (Wu et al., 2011, Mashkour et al., 2011, Cao et al., 2015). همچنین پیک‌هایی در زاویه‌های دو تتای حدود ۳۵ و ۴۱ را نشان داده که مربوط به نانو مگنتیت است. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز، پیک‌هایی در زوایای ۲ تتای حدود ۱۷، ۲۲، ۳۵، ۴۱، ۵۰، ۶۳ و ۷۴ مشاهده شد که این پیک‌ها مربوط به نانو مگنتیت و نانو کریستال سلولز بودند (Wu et al., 2011, Mashkour et al., 2011, Cao et al., 2015). در طیف پراش اشعه ایکس کاغذ پوشش داده شده با کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز، ۳ پیک اصلی در زوایای ۲ تتای ۱۰/۹، ۲۳/۵۴ و ۲۶/۳۱ درجه مشاهده شد که مربوط به کربوکسی متیل سلولز می‌باشد (Hivechi et al., 2015; Taavoni, 2018). پیک‌هایی در زوایای ۲۳/۳۲، ۲۶/۶۶، ۴۱/۴۸، ۵۴/۹۲، ۶۲/۰۹،

شکل ۴ نشان داد که بالاترین اشباع مغناطیسی در نمونه‌های کامپوزیت و الیاف تهیه شده مربوط به نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز می‌باشد. اشباع مغناطیسی بالا در نانو کریستال سلولز به دلیل گروه‌های هیدروکسیل فراوان و همچنین سطح ویژه بالا در ساختار آن بوده و سبب پیوندهای بیشتر بین گروه‌های هیدروکسیل و نمک‌های آهن می‌شود (Karami & Soleimani, 2013; Cao et al., 2015). از سویی گروه‌های آمینی در ساختار کیتوزان (NH_3^+) با گروه‌های هیدروکسیل در نانو مگنتیت اتصال کاتیونی ایجاد می‌کنند (Dias et al., 2011). در نمونه الیاف مغناطیسی با گلوکونیک اسید اشباع مغناطیسی بالایی مشاهده شد. گلوکونیک اسید به دلیل داشتن گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل دارای واکنش‌پذیری بالایی می‌باشد. با اضافه شدن گلوکونیک اسید در سنتز درجا به سیستم و به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل با گروه‌های هیدروکسیل الیاف وارد واکنش شده و به آنها متصل شده و سبب اتصال ذرات نانو مگنتیت می‌گردد. همچنین با توجه به اینکه نمودارهای پسماند مغناطیسی از مبدأ مختصات عبور کرده‌اند، وادارندگی اجباری نمونه‌ها صفر بوده که نشان‌دهنده خاصیت سوپر پارامغناطیس نمونه‌هاست (Mashkour et al., 2011; Ansa Ashari Ivani & Arabi, 2013; Xiong et al., 2013; Biliuta & Coseri, 2016). در این تحقیق جذب در pH برابر ۶ بود. در pH‌های پایین غلظت یون‌های H^+ در محلول بالا بوده که با یون‌های فلزی برای اشغال مکان‌های جذب در سطح جاذب رقابت کرده و سبب کاهش در حذف یون‌های فلزی می‌شود. همچنین در pH‌های اسیدی و در حدود ۲، جاذب مغناطیسی با پایه سلولز، در محلول حل شده و ساختار جاذب از بین می‌رود (Zhou et al., 2014). در pH‌های بالاتر، یون‌های فلزی رسوب می‌کنند و حذف از محلول و جداسازی آنها باعث

و فلزات سنگین در محلول را کمتر کرده و جذب کاهش می‌یابد (Anirudhan *et al.*, 2013). این روند در مورد کاغذ پوشش داده شده با نانو کامپوزیت مغناطیسی کربوکسی متیل سلولز (MCMC) نیز مشاهده شد که در آن به دلیل پوشش-دهی سطح و کاهش خلل و فرج در سطح کاغذ و کاهش سطح دسترسی ذرات فلز به گروه‌های واکنش‌پذیر، مقدار جذب فلزات سنگین کاهش یافته است. همچنین شکل ۵ و ۶ نشان داد که جذب فلز سرب با جاذب‌ها تقریباً مشابه می‌باشد و جذب فلز نیکل در این دو جاذب نسبت به نمونه شاهد افزایش نشان داده است. سطح سلولز وقتی در آب فرو می‌رود به طور جزئی دارای بار منفی می‌شود، از این رو با انواع کاتیون‌های موجود در آب فعل و انفعالات کولومبیک (واکنش الکترواستاتیکی بین بارهای الکتریکی) انجام می‌دهد (Weixing *et al.*, 1998). این بار منفی تأثیر زیادی در جذب فلزات سنگین دارد (Mohammadzadeh *et al.*, 2014). به‌طورکلی وقتی محلول بازی یا اسیدی در خلل و فرج جاذب‌های با پایه سلولزی نفوذ می‌کند، باعث می‌شود که کریستالینته سلولز کاهش یافته و سبب می‌گردد که سطح مخصوص و تخلخل جاذب افزایش یابد، همه این عوامل سبب جذب می‌گردد (Gurgel *et al.*, 2008).

در مقایسه بین دو فلز همان‌طور که نمودارها نشان می‌دهد، جذب فلز سرب با تمام جاذب‌ها بالاتر از نیکل بود. شعاع یونی فلز سرب $1/31$ آنگسترم و نیکل برابر $0/69$ آنگسترم می‌باشد. شعاع یونی بزرگ‌تر در سرب سبب کاهش چگالی بار و در نتیجه کاهش شعاع هیدراته و عدد آب‌پوشی در آنها می‌شود و ورود یون‌های سرب را در خلل و فرج و حفره‌ها تسهیل می‌کند. در مقابل یون‌های کوچک نیکل دارای چگالی بار بزرگ‌تری بوده، در نتیجه شعاع هیدراته آنها افزایش یافته و مولکول‌های آب بیشتری به آن می‌چسبند و نفوذ یون‌های آن به داخل جاذب سخت‌تر می‌شود (Mobtaker *et al.*, 2005; Monajjem *et al.*, 2014; Mobasherpour *et al.*, 2012). همچنین در محلول‌های رقابتی سرب و نیکل نیز نتیجه مشابه تکرار شد و جذب سرب بالاتر بود. Monajjem

کاهش بازدهی جذب می‌شود (Akati, 2015). همان‌طور که نمودارها نشان می‌دهند جذب سرب حدوداً در تمام نمونه‌ها یکسان می‌باشد که نشان می‌دهد جذب سرب به مغناطیس ارتباطی نداشته و فقط با توجه به میزان تخلخل ماده لیگنوسلولزی، مقدار جذب سرب متفاوت شده است. سرب در حالت عادی و در دمای اتاق و بدون اعمال میدان خارجی خاصیت مغناطیسی ندارد (Hadadnezhad, 2014). این در حالی است که نیکل در دمای اتاق و بدون اعمال میدان مغناطیسی خاصیت مغناطیسی بالایی داشته و جزو مواد فرومغناطیس محسوب می‌شود، در نتیجه جذب نیکل به وضعیت مغناطیسی نمونه‌ها وابسته بوده است (Spaldin, 2010). همان‌طور که در نمودار مشاهده شد، در مورد نمونه الیاف مغناطیس با فرایند درجا، جذب نیکل به مراتب بیشتر از نمونه الیاف غیر مغناطیسی بوده است. در نتیجه فلز نیکل قابلیت جذب به‌صورت مغناطیسی توسط جاذب‌های با ویژگی مغناطیسی را دارد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار جذب در مورد هر دو فلز با جاذب‌های کاغذ پوشش داده شده نسبت به نمونه الیاف مغناطیسی با سنتز درجا کمتر بود. از این نتایج به نظر می‌رسد که بیشترین عامل در جذب فلزات سنگین میزان خلل و فرج در ساختار جاذب‌ها می‌باشد، زیرا در جاذب‌های پوشش داده شده، ذرات فلز به راحتی نمی‌توانند وارد خلل و فرج جاذب شده و همچنین با سطوح جذب در تماس باشند. در جاذب نانو کریستال سلولز به دلیل تشکیل پیوندهای بیشتر در ساختار کاغذ، خلل و فرج و فضای خالی بین الیاف کمتر شده، در نتیجه جذب کمتری اتفاق افتاده است. بخشی از جذب مربوط به گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل در ساختار جاذب‌های مغناطیسی ساخته شده با نانو کریستال سلولز بوده که بر اثر نیروی الکترواستاتیک بین بارهای سطحی جاذب و مولکول فلز سنگین در محلول می‌باشد (Zhou *et al.*, 2014; Gou *et al.*, 2014). کاهش گروه‌های عاملی در ساختار جاذب MNCC به دلیل پیوندپذیری بالای آنها در هنگام ساخت نانو کامپوزیت و دسترسی کمتر به آنها، امکان ایجاد پیوند بین گروه‌های عاملی

- and challenges of separation and removal of heavy metals from the wastewater of lead and zinc industrial units by membrane processes. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 13(77): 91 – 105.
- Akati, N., 2016. Investigating the process of removing nickel and zinc from the aquatic environment using orange peel. *Environmental Science and Technology*, 18(2): 275 – 282.
- Anbia, M. and Rahimi, F., 2016. Application of response surface methodology for optimization of platinum (IV) adsorption using magnetic cellulose nanoparticles modified with ethylenediamine. *Iranica journal of energy and environment*, 7(4): 367 – 374.
- Anirudhan, T. S. and Rejeena, S. R., 2013. Selective adsorption of hemoglobin using polymer – grafted – magnetite nanocellulose composite. *Carbohydrate polymers*, 93: 518 – 527.
- Attarad, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A. R., Sarfraz Ali, J. and Altaf, H., 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9: 49 – 67.
- Asna Ashari Ivary, H. And Arabi, V. H., 2013. Synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles by in situ method and evaluation of the effect of concentration ratio of reactive materials on particle size and magnetic properties. *Journal of Ceramic Science and Engineering*, 2(1): 77 – 84.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97: 219 – 243.
- Biliuta, G. and Coseri, S. 2016. Magnetic cellulosic materials based on TEMPO- oxidized viscose fibers. *Cellulose*, 23(6): 3407 - 3415.
- Cao, Sh. L., Xu, H., Li, X., Lou, W. Y. and Zong, M., 2015. Novel Papain - magnetic nanocrystalline cellulose nano – biocatalyst: a highly efficient biocatalyst for dipeptide biosynthesis in deep eutectic solvents. *Aspect Sustainable chemistry engineering*. 3(7): 1589 – 1599.
- Davaranpanah, M. and Ahmadpour, A., 2014. Overview of improved silica and polymer-based adsorbents to remove water and wastewater pollutions. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 13(72): 30 – 46.
- Dias, A. M. G. C., Hussein, A., Marcos, A. S. and Roque, A. C. S., 2011. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. *Biotechnology Advances*, 29: 142 – 155.
- D' Mello, J. P. F., 2003. Food safety: contamination and toxins. CABI Publishing, Wallingford, Oxon, UK,

و همکاران (2014)، Kurniawan و Babel (۲۰۰۳)، Usman و همکاران (۲۰۰۸) و Mobasherpour و همکاران (۲۰۱۲) نیز به نتیجه مشابهی دست پیدا کردند. در تحقیقات آنان جذب فلز سرب در محلول‌های رقابتی و جاذب‌های متفاوت بالاترین مقدار را نسبت به فلزات دیگر داشته است. همچنین در تمامی تحقیقات بازده جذب سرب بین ۹۹ تا ۱۰۰ درصد بیان شد که این نتیجه نیز با نتایج به دست آمده در این تحقیق هم‌خوانی دارد.

در این تحقیق، ایجاد و بررسی ویژگی مغناطیسی در کاغذ و استفاده از کاغذهای تولید شده به‌عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. از این رو آزمایش‌ها در ۳ مرحله انجام شد. در فاز اول تولید دو نانو کامپوزیت مغناطیسی نانو کریستال سلولز و کربوکسی متیل سلولز و بعد پوشش‌دهی کاغذهای دست‌ساز با آنها، در فاز دوم الیاف مغناطیسی با روش سنتز درجای الیاف و نمک‌های آهن تولید و بعد کاغذ دست‌ساز تهیه شد. ویژگی‌های مورفولوژیکی و مغناطیسی کاغذهای ساخته شده به وسیله SEM، AFM، XRD و VSM بررسی شدند. در فاز سوم میزان جذب فلزات سنگین سرب و نیکل با نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون مغناطیسی نشان داد که در فاز اول و دوم نانو کامپوزیت‌ها و الیاف مغناطیسی با موفقیت آماده‌سازی شد و تمامی نمونه‌ها خاصیت سوپر پارامغناطیس داشتند. بالاترین مقدار اشباع مغناطیسی به ترتیب در نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی نانو کریستال سلولز مشاهده شد. در جذب فلزات سنگین نیکل و سرب، کاغذ مغناطیسی با سنتز درجای الیاف و نمک‌های آهن بدون مواد افزودنی بهترین عملکرد را نشان دادند. همچنین در بین این دو فلز، بالاترین جذب با تمام جاذب‌ها مربوط به فلز سرب بوده است.

منابع مورد استفاده

- Abdolshahinezhad, S., Borghei, M. and Seyed, M., 2015. Elimination of hexavalent chromium by ferrite nanoparticles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34(1): 29 – 37.
- Alaee, M. A. and Hosseini, S. S., 2015. Opportunities

- Pb²⁺). Master Thesis in Chemistry, University of Marine Sciences and Technology Khorramshahr, Iran.
- Jiriae, F., Shahbazi, A. and Bahrami, Z., 2016. Magnetic nanocomposite adsorbent synthesis and removal of Pb (II) ionic effluent: Optimization and modeling of adsorption process. *Journal of Applied Chemistry Research*, 11(40): 145 – 160.
- Karami, Z. and Soleimani, A., 2013. A review of antibacterial cotton fibers. *Journal of Studies in the Color World*, 3: 43 – 51.
- Li, P., Jiang, L., Zhu, L. X., Gou, J. and Wang, A., 2015. Synthesis of covalently crosslinked attapulgite / poly (acrylic acid – co – acrylamide) nanocomposite hydrogels and their evaluation as adsorbent for heavy metal ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23: 188 – 193.
- Long, Z., Li, H. F., Yang, X. and Liang, H. N., 2009. Study on preparation and characterization of magnetic paper with bleached chemical pulp. 2nd International congress on image and signal processing. 987: 1: 4131.
- Mahdih, A., Mahdavian, A., Farhadnejad, H. and Salehi Mobakkeh, H., 2015. Introduction to magnetic nanoparticles, their synthesis methods and their applications. *Nanoscience*, 41: 25 – 35.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. and Mishra, I. M., 2005. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1): 17 - 28.
- Mashkour, M., Tajvidi, M., Kimura, T., Kimura, F. and Ebrahmi, Gh., 2011. Fabricating unidirectional magnetic papers using permanent magnets to align magnetic nanoparticles covered natural cellulose fibers. *Bioresources*, 6(4): 4731 - 4738.
- Mobasherpour, I., Salahi, E. and Pazouki, M., 2012. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabic journal of chemistry*, 5: 439 – 446.
- Mohammadzadeh, R., Charm, M., Motamidi, H. and Mohabbat, A., 2014. Biological uptake and biodegradation of cadmium and nickel in a competitive solution by three bacterial isolates from soil contaminated with wastewater sludge. *World of Microbes Journal*, 7(3): 241 – 251.
- Mobtaker, H., Kazemian, H., Malekinezhad, A., Zeinali, A. A. and Pakzad, M. R., 2005. Investigation of the use of synthesized A and P zeolites from Iranian natural clinoptilolite zeolite to remove heavy cations Cambridge, 480p.
- Ebrahimi, A and Movahedian Attar, H., 2003. Performance Evaluation of Natural Zeolites and Synthetic Resins in Ni²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ Ions Removal from Industrial Wastewater. *Research in Medical Sciences*, 8(4):7580. (Persian).
- Eghbalpour, S. and Manafi, S., 2013. Experimental study of the addition of iron oxide nanoparticles to the absorption of algae biomass to remove chromium from water. *Nano materials Journal*, 5(15): 211 – 221.
- Eslami, A. and Nemati, A., 2015. Investigation of Heavy Metal Removal from Aquatic Environments Using Bioremediation Technology (Review Study). *Journal of Health in the field*, 3(2): 43 – 51.
- Fathi, M. R. and Moghadamian pour, F., 2016. Removal of thiocyanate from aqueous solutions using modified Fe₃O₄ nanoparticles with chitosan-iron (III) complex. *Journal of Applied Chemistry Research*, 11(39): 47 – 64.
- Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S. and Ledin, A., 2007. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41: 591 – 602.
- Gómez-Pastora, J., Bringas, E. and Ortiz, I., 2014. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256: 187 - 204.
- Guo, J., Filpponen, I., Johnsson, L. S., Mohammadi, P., Latikka, M., Linder, M. B., Ras, R. H. A. and Rojas, O. J., 2017. Complexes of magnetic nanoparticles with cellulose nanocrystals as regenerable highly efficient and selective platform for protein separation. *Bio Macromolecules*, 18(3): 898 – 905.
- Gurgel, L.V. A., Junior, O. K., Gil, R. P. F. and Gil, L. F., 2008. Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solution by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, 99: 3077 - 3083.
- Hadadnezhad, Z., 2014. Production and characterization of thin layers of iron garnet by sol-gel method in the presence of the middle layer. Master Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.
- Hivechi, A., Bahrami, S. H., Arami, M. and Karimi, A., 2015. Production of Alpha-cellulose and carboxymethylcellulose from cellulose waste. The 1st national conference on wood and lignocellulosic products, Gonbad Kavous. 10 p.
- Jalilian, Z., 2011. Study of the application of biodegradable biopolymer of cellulosic sulfuric acid as a new and environmentally friendly biopolymer in the refining of heavy metals (Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺,

- of magnetic iron oxide nanoparticles modified with a polymer mixture of starch / carboxy methylcellulose to investigate the targeted release of the antiviral drug acyclovir. *Journal of Nanomaterials*, 23(10): 21 – 11.
- Tayeban, M. R., Torabi, A., Najafpour, A. A., Alidadi, H. V. and Zezvali, A., 2012. Investigation of bio absorption methods of chromium and cadmium heavy metals from industrial effluents using agricultural wastes (review study). *Navid No Journal of Medical Sciences*, 16(58): 20 – 26.
- Usman, A. R. A., 2008. The relative adsorption selectivity of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144: 334 - 343.
- Weixing, S., Xiangjing, X. and Gang, S., 1998. Chemically modified sunflower stalks as ascent for color removal from textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 71: 1841- 1850.
- Wu, W. B., Jing, Y., Gong, M. R., Zhou, X. F. and Dai, H. Q., 2011. Preparation and properties of magnetic cellulose fiber composites. *Bioresources*, 6(3): 3396 - 3409.
- Xiong, R., Lu, C., Wang, Y., Zhou, Z. and Zhang, X., 2013. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 14910 - 14918.
- Zboril, R., Mashlan, M. and Petridis, D., 2002. Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, *Mo I ssbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. Chemistry of Materials*, 14: 969 – 982.
- Zhou, Y., Fu, Sh., Zhang, L., Zhan, H. and Levit, M. V., 2014. Use of carboxylated cellulose nanofibrils – filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II). *Carbohydrate Polymers*, 101: 75 – 82.
- from simulated effluents. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 24(2): 51 – 61.
- Monajjem, M. H., Heidari, A. and Bagheri Marandi, Gh., 2015. Comparison of the ability of nano clay and clay extracted from different soils to stabilize some heavy elements. *Journal of Soil and Water Conservation Research*, 23(3): 189 – 205.
- Naghizadeh, A. and Momeni, F., 2015. Evaluation of the efficiency of graphene oxide nanoparticles in the removal of chromium and lead from aqueous solutions. *Scientific Journal of Birjand University of Medical Sciences*, 22(1): 27 – 38.
- Ren, S., Zhang, X., Dang, L., Lei, T., Teng, Zh., Song, K., Sun, X. and Wu, Q., 2017. Cellulose nanocrystal supported superparamagnetic nano rods with aminated silica shell: synthesis and properties. *Journal of Materials Science*, 52: 6432 – 6441.
- Rios, C. A., Williams, C. D. and Roberts, C. L., 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 156: 23 – 35.
- Shukla, S. Roshan, R. and Pai, S., 2005. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresource Technology*, 96: 1430 – 1438.
- Shahmohammadi, Z. and Khajeh, M., 2010. The effect of sawdust adsorption changes on the kinetics of chromium metal uptake in aqueous solution. *Ecology*, 36(56): 61 - 68.
- Small, A.C. and Johnston, J. H., 2009. Novel hybrid materials of magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331: 122 - 126.
- Spaldin, N. A., 2010. *Magnetic materials, fundamentals and applications*. Cambridge University Press, New York, 291p.
- Taavoni Gilani, A., 2012. *Synthesis and characterization*

Use of magnetic nano bio composites prepared from fibers, nanocrystalline cellulose and carboxy methylcellulose in adsorption of heavy metals (Nickel and Lead)

Sh. Rezanezhad ¹, N. Nazarnezhad ^{2*}, H. Resalati ³ and S.M. Zabihzadeh ⁴

1-Ph.D. Student of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University. Iran

2*-Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran,
Email: nazarnezhad91@gmail.com

3-Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: Aug., 2020

Accepted: Nov., 2020

Abstract

Biodegradable magnetic nanocomposites of cellulose fibers have been widely used in adsorption of heavy metals from water. In this research, nano magnetic absorbent papers were produced by commercial kraft long fiber (NMP), magnetic fibers with 1% gluconic acid (NMP / GA 1%), nanocrystalline cellulose (MNCC) as well as carboxymethyl cellulose (MCMC), and the adsorbents were used to remove heavy metals; lead (Pb) and nickel (Ni). The nanocomposites were evaluated by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and sample vibration magnetometer (VSM). X-ray diffraction patterns showed that magnetic fibers and composites were successfully produced and the nano magnetite peaks were observed in all samples. Examination of nano magnetite and cellulose nanocrystals showed that most of the particles were in the range of 1 - 19 and 1 - 65 nm, respectively. The highest magnetic saturation was related to the nanocrystalline cellulose magnetic composite. Adsorption samples were examined by a microwave plasma atomic emission spectrometer. The results of lead and nickel adsorption test showed that the NMP / GA 1%, MCMC and control sample adsorbents had highest and lowest amount of lead and nickel adsorption, respectively. Lead metal also has a higher adsorption than nickel with all the adsorbents.

Keywords: Nanocomposite, magnetic, nanocrystal cellulose, carboxymethyl cellulose, heavy metals.