

# کارایی نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن اکسید/ هالوسیت نانولوله (HNT/GO) به منظور حذف یون روی از محلول های آبی

نسترن ذوالفقاری<sup>۱</sup>، رامین محمدعلی تهرانی<sup>۲</sup>، فرشته هوشیار<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۲- دانشیار، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
(نویسنده مسئول) ۵۵۲۲۹۲۰۰ (۰۲۱) rmt@iausr.ac.ir

پذیرش ۹۵/۸/۲

(دریافت ۹۵/۱/۱۲)

## چکیده

پساب های صنعتی و شهری حاوی یون های فلزی هستند که در غلظت بالا، می توانند برای سلامتی انسان و آبریزان مضر باشند. فلز 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. در این پژوهش، از گرافن اکسید (GO) با داشتن سطح ویژه بالا همراه با نانولوله طبیعی HNT و نانوذرات آهن به صورت نانوکامپوزیت مغناطیسی M-HNT/GO برای حذف یون روی از محلول های آبی استفاده شد. بررسی و شناسایی نانوکامپوزیت M-HNT/GO به کمک روش های FT-IR، XRD و SEM انجام گرفت. برای اندازه گیری مغناطیس پذیری از فناوری مغناطیس سنجی ارتعاش نمونه (VSM) استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف pH، غلظت اولیه فلز، دما، سرعت هم زدن، مقدار جاذب و زمان تماس، بر فرایند حذف یون روی توسط نانوجاذب M-HNT/GO مطالعه و مقدار بهینه تعیین شد. سپس کاربرد این نانوجاذب برای حذف فلز روی از نمونه حقیقی بررسی شد. شرایط بهینه آزمایش در pH برابر با ۶، زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت یون روی ۲ ppm، نسبت GO به HNT و  $Fe_3O_4$  به ترتیب ۱۰:۱:۱۰، سرعت هم زدن ۲۵۰ rpm، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و دما ۲۵ درجه سلسیوس اتفاق افتاد. بررسی ایزوترم های جذب نشان دهنده بهترین انطباق داده های تجربی با مدل ایزوترم فروندلیچ بود. برای توصیف داده های سینتیک، مدل های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت. داده های دینامیک برای فلز روی با مدل سینتیک شبه درجه دوم تطبیق داده شد. نتیجه پژوهش نشان داد نانوجاذب سنتز شده می تواند با بازده ۹۵/۲±۰/۴۱ درصد برای حذف یون روی از پساب مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نانوجاذب M-HNT/GO قابل بازیافت بوده و می تواند به دفعات مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** نانوکامپوزیت، گرافن اکساید، نانو جاذب مغناطیسی، هالوسیت نانوتیوب، روی

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین نظیر مس، روی و کروم در اندازه های بسیار کم برای بدن لازم هستند، اما همین عناصر در مقادیر زیاد می توانند باعث مسمومیت شوند. لذا حذف فلزات سنگین یک ضرورت مهم در کنترل آلاینده های محیط زیستی محسوب می شود. فلز روی در فاضلاب صنایعی مانند اتومبیل سازی، لوازم الکتریکی، رنگ سازی، کشتی سازی، ریخته گری و غیره حضور دارد (Kumar et al. 2006; Sahu et al. 2011). روش های مختلفی برای حذف فلز روی از محلول های آبی وجود دارد. این روش ها شامل ترسیب شیمیایی، انعقاد و لخته سازی، اسمز معکوس، تبادل یونی، اولترافیلتراسیون و جذب است (Kalavathy et al. 2010). برای حذف مقادیر جزئی مواد موجود در آب، جذب سطحی یک روش مؤثر است. مطالعات مربوط به حذف فلزات سنگین به وسیله

وجود فلزات سنگین در آب آشامیدنی اثرات مخربی بر سلامتی انسان دارد. از جمله این اثرات کاهش رشد اندام ها، سرطان، اختلال در سیستم عصبی بدن و اختلال در سیستم دفاعی بدن است و در موارد حاد می تواند خطر مرگ به همراه داشته باشد. منشاء ورود فلزات سمی به آب، فاضلاب های شهری، پساب ها و زباله های صنعتی است. افزایش جمعیت شهرنشین و توسعه صنایع مختلف، یکی از عوامل اصلی افزایش آلاینده ها خصوصاً فلزات سنگین در آب آشامیدنی است (Katal 2011). میزان سمی بودن فلزات سنگین به عواملی از قبیل نوع فلز و نقش بیولوژیکی آن در چرخه حیات بستگی دارد. متداول ترین فلزاتی که در مسمومیت انسان نقش دارند عبارت اند از: سرب، جیوه، آرسنیک و کادمیم. سایر

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این پژوهش از گرافیت با خلوص ۹۹/۵۵ درصد ساخت کارخانه سیگما استفاده شد. همچنین از پتاسیم کلرات، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم نیتريت، نمک روی نترات، سود، آهن (II) سولفات ۷ آبه، آهن (III) کلراید، ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان و HNT متعلق به شرکت NaturalNano آمریکا، برای سنتز GO و تهیه نانوکامپوزیت‌ها نیز استفاده شد. برای شناسایی و اندازه‌گیری نمونه‌ها دستگاه سانتریفیوژ مدل Universal 320 Hittech، هموژنایزر مارک Heidolph، دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (IR) مدل Tensor 27 Bruker، دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD) مدل Philips PW 1800، میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۳</sup> (EL30) Philips، آون خلاء مارک Memmert، pH متر مارک Sartorius، دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (AAS) Atomic Absorption Spectrophotometer مدل ۹۹۰ ساخت شرکت PG کشور انگلستان با سوخت هوا- اتیلن استفاده شد.

### ۲-۲- روش سنتز GO و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

GO با استفاده از روش استادن مایر سنتز شد (Staudenmaier, 1898). ۹ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد به آرامی داخل بشر ریخته شد (دما ۰ تا ۲ درجه سلسیوس). سپس ۱۸ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد به آهستگی به محتویات درون بشر افزوده شد. دما کمتر از ۵ درجه سلسیوس نگه داشته شد و در تمام مراحل محلول با ۲۵۰ گرم دور بر دقیقه هم زده شد. ۱ گرم گرافیت طی ۲/۵ ساعت و ۱۱ گرم پتاسیم کلرات طی ۵ ساعت به بشر اضافه شد. این ترکیب به مدت ۷ روز با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. بعد از مدت زمان لازم مقداری آب دیونیزه (۱۰۰ میلی‌لیتر) به ترکیب اضافه شد و مدت ۱۵ دقیقه زمان داده شد تا هم بخورد. سپس محلول در لوله‌های سانتریفیوژ در دستگاه با دور ۴۰۰۰ و زمان ۵ دقیقه گذاشته شد. بعد از آن ۱۳/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۳۷

جاذب‌های ارزان و طبیعی از دهه ۱۹۷۰ شروع شد (Uzun & Guzel 2000). امروزه جاذب‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های فلزی سنگین از آب و پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند که به‌عنوان نمونه می‌توان به ضایعات حاصل از فعالیت‌های کشاورزی، پوسته برنج، آلومینا و نانو آلومینای اصلاح شده، جاذب‌های کربنی، جاذب‌های پلیمری، خاک اره و خاک‌های طبیعی اشاره نمود (Larson et al. 1981; Ajmal 2003; Afkhami et al. 2010; Naiya et al. 2009; El-Shafey et al. 2002; Pan et al. 2007; Shahmohammadi 2012). هالوسیت نانوتیوب (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. یکی از مهم‌ترین کاربردهای HNT، استفاده از آن به‌عنوان یک نانوجاذب طبیعی با مساحت سطح ویژه بالا، به‌صورت مجزا یا مخلوط در کامپوزیت‌ها به‌عنوان فاز زمینه یا پرکننده برای حذف فلزات سنگین است (Xing et al. 2012). استفاده از کامپوزیت سه جزئی β-cyclodextrin HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در حذف اورانیوم (VI) توسط یانگ و همکاران گزارش شده است (Yang et al. 2013). آنها ظرفیت حداکثر جذب را ۲۴/۴۹ میلی‌گرم به ازای یک گرم ماده جاذب در دمای محیط و pH برابر ۵ گزارش نموده‌اند. ژانگ و همکاران با استفاده از کامپوزیت HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای حذف رنگ کاتیونی متیل و یولت، درصد حذف را ۸۸ درصد گزارش نموده‌اند (Duan et al. 2012). به‌کارگیری HNT به همراه گرافن اکسید و نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به‌صورت یک نانوکامپوزیت مغناطیسی شده برای حذف فلز سنگین روی که هدف این پژوهش است، تاکنون گزارش نشده است. در این پژوهش، از گرافن اکسید (GO) با داشتن سطح ویژه بالا همراه با نانولوله طبیعی HNT و نانوذرات آهن به‌صورت نانوکامپوزیت مغناطیسی برای حذف یون روی از محلول‌های آبی استفاده شد. برای انجام این کار، پارامترهای مؤثر بر میزان حذف یون روی مانند زمان تماس، مقدار جاذب، pH و اثر دما مورد مطالعه قرار گرفت و مقدار آنها بهینه شد. همچنین مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب تعادلی از جمله لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> X-ray Diffraction (XRD)

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

فلزات در هر نمونه‌ای، باید آن را به صورت محلول درآورد. طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) می‌تواند برای تعیین مقدار کمی بیش از ۷۰ نوع از عناصر مختلف مورد استفاده قرار گیرد. البته حد تشخیص برای همه ۷۰ عنصر یکسان نیست. در پژوهش حاضر حذف یون روی از محلول‌های آبی و پارامترهای مؤثر در این فرایند بررسی و نتایج به صورت نمودار در محیط اکسل رسم شد. شایان ذکر است، به دلیل اینکه مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت، به منظور قرارگیری غلظت در محدوده اندازه‌گیری دستگاه جذب اتمی، نمونه واقعی پس از رقیق سازی مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲-۵- جذب یون روی به وسیله جاذب نانوکامپوزیت

### M-HNT/GO

به منظور حذف یون فلزی روی، محلول آبی با حجم ۲۵ میلی‌لیتر با غلظت ۲ ppm یون روی تهیه و pH محلول با HCl و NaOH ۱ مولار در pH برابر با ۶ تثبیت شد. سپس مقدار ۰/۰۰۵ گرم از جاذب M-HNT/GO به محلول آبی حاوی یون فلزی اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۹۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ۱۵۰ rpm در تماس با یکدیگر همزده شدند. بعد از اتمام ۹۰ دقیقه، جاذب از محلول آبی جدا شد و جذب محلول مورد نظر به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، قرائت شد.

## ۲-۶- ایزوترم‌های جذب

مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب وجود دارند که از آن جمله می‌توان به مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین اشاره کرد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب نیز با این مدل‌ها انجام می‌شود. این مدل‌ها در بهینه‌سازی مصرف جاذب نیز نقش اساسی دارند. در این پژوهش برای بررسی ایزوترم‌های جذب یون روی توسط جاذب از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ به شرح زیر استفاده شد (Sahu et al. 2011; El-Shafey et al. 2002).

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (1)$$

درصد به حجم ۱۰۰ رسانده شد و یک بار مواد با آن شستشو داده شد و دوباره داخل دستگاه سانتریفیوژ گذاشته شد. پس از آن اسید دور ریخته شد و تا رسیدن pH آن به ۷ با آب شستشو شد و درآون خلاء با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

برای سنتز نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) از روش هم‌رسوبی 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 دیونیزه گاز زدایی شده حل شد و محلول حاصل قطره قطره توسط پورت به ۲۵۰ میلی‌لیتر سود ۱/۵ مولار موجود در بالن سه دهانه اضافه شد. در مدت زمان واکنش، محلول به شدت هم زده شد و واکنش تحت جو گاز نیتروژن و با دمای ثابت ۸۰ درجه سلسیوس انجام شد. محصول کلوییدی سیاه رنگ حاصل توسط آهن‌ربا جمع‌آوری شد و پس از دکانته کردن محلول، رسوب حاصل چندین بار توسط آب دیونیزه گاز زدایی شده، شستشو شد. در نهایت محصول در بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری در آب دیونیزه هوازادایی شده نگهداری شد (Lu et al. 2007; Faraji et al. 2010). برای تعیین اندازه، شناسایی و بررسی نانوذرات سنتز شده از آنالیز تصاویر SEM و طیف‌های FT-IR و آنالیزهای VSM و XRD استفاده شد.

## ۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت M-HNT/GO

برای تهیه جاذب ابتدا مقدار ۰/۰۰۷ گرم HNT و مقدار ۰/۰۰۷ گرم  $Fe_3O_4$  به عنوان فیلرها و مقدار ۰/۰۷ گرم از GO به عنوان ماتریس وزن شد. سپس GO در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد.  $Fe_3O_4$  و HNT به طور جداگانه در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه دیسپرس شدند و به محلول قبلی اضافه شدند و برای مدت ۱۵ دقیقه با هم‌وزن‌نازیر با دور ۱۳۰۰۰ هم‌زده شدند. در نهایت جاذب در آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

## ۲-۴- روش اندازه‌گیری یون روی

طیف‌سنجی جذب اتمی یکی از روش‌های طیف‌سنجی است که به وسیله آن می‌توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود. نمونه‌هایی که به دستگاه تزریق می‌شود باید به حالت محلول وجود داشته باشد، لذا قبل از اندازه‌گیری

یعنی  $n_f$  و  $k_f$  محاسبه می‌شوند. که اگر  $1/n_f = 0$  باشد برگشت ناپذیر،  $0 < 1/n_f < 1$  مطلوب و اگر  $1/n_f > 1$  نامطلوب است. هر دو مدل برای جذب تک لایه‌ای ارائه شده‌اند. در هر صورت مدل فروندلیچ به صورت فیزیکی، توصیف بهتر و واقعی‌تر از جذب توسط یک ماده جاذب را بیان می‌کند، زیرا فرض سایت‌های متفاوت را نیز در نظر می‌گیرد. اما در بسیاری از حالت‌ها، هر دو معادله داده‌های تجربی را به خوبی در بازه غلظت‌های متوسط پوشش می‌دهد (Sahu et al. 2011).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی GO با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM)

در ابتدا با استفاده از تصویر XRD وجود نانو صفحات گرافن اکسید مورد شناسایی قرار گرفت (شکل ۱-ا). در رابطه با طیف XRD گرافن اکسید سنتز شده می‌توان گفت که یک پیک با شدت بسیار بالا مربوط به گرافن اکسید در ناحیه  $\theta = 12/29$  و یک پیک بسیار ضعیف در ناحیه  $2\theta = 26/6$  که حاکی از وجود مقدار بسیار اندکی از گرافیت اکسید نشده در محیط است، مشاهده می‌شود (Kumar et al. 2014; Liu et al. 2014). مورفولوژی گرافن اکسید با استفاده از تصاویر SEM تشخیص داده شد. با توجه به شکل ۱-ب گرافن اکسید سنتز شده دارای ساختاری لایه لایه و صفحه مانند است. همچنین ضخامت لایه‌های گرافن اکسید که حدوداً کمتر از ۱۰ نانومتر است در تصویر به خوبی قابل مشاهده است.

که در آن  $C_e$  غلظت روی در محلول در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  غلظت روی بر سطح جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در گرم و  $b_L$  ثابت تعادل بر حسب لیتر بر گرم است. در مورد همدمای لانگمیر فرضیه‌های زیر در نظر گرفته می‌شود: تعداد جایگاه‌های جذب ثابت است، تمامی جایگاه‌های جذب یکسان هستند، فقط یک ماده جذب شونده وجود دارد و سرانجام یک مولکول جذب شونده با یک جایگاه فعال واکنش می‌دهد.

شکل خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

همچنین مطابق معادله فروندلیچ

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

که در آن

$n$  و  $k$  ثابت‌های فروندلیچ بوده که به ترتیب مربوط به توانایی و شدت جذب جاذب می‌باشد. معادله فروندلیچ یک معادله تجربی است و فقط برای غلظت‌های کم تا متوسط به کار می‌رود. این معادله در حالت خطی به صورت زیر در می‌آید

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (4)$$

با رسم مقادیر  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  به کمک داده‌های آزمایشگاهی، شیب خط  $\frac{1}{n_F}$  و عرض از مبدا  $\ln K_F$  محاسبه و ثابت‌های فروندلیچ

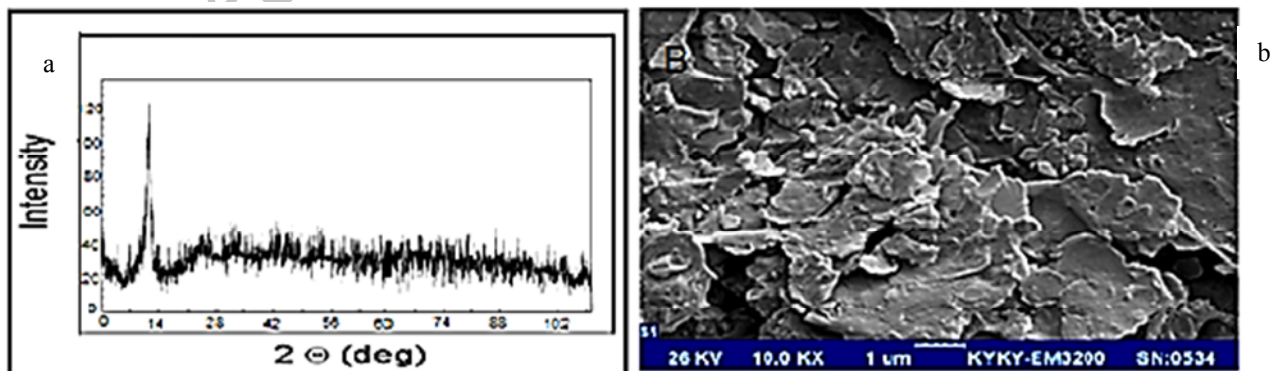


Fig. 1. a) XRD pattern of GO, B) SEM image of GO

شکل ۱-ا) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید، b) تصویر SEM گرافن اکسید

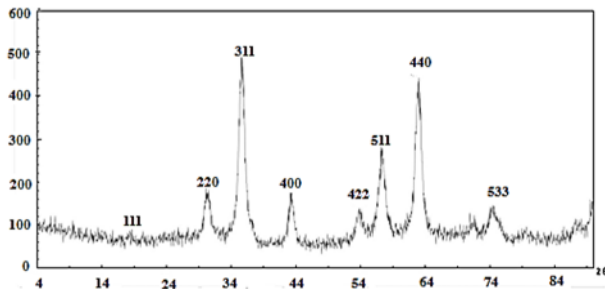


Fig. 3. XRD pattern of  $Fe_3O_4$  nanoparticles  
شکل ۳- الگو پراش اشعه X نانوذرات  $Fe_3O_4$

متصل به گروه هیدروکسیل و کربوکسیل است. پیک در ناحیه  $1652$  مربوط به  $C=O$  گروه کربوکسیل است همچنین پیک در  $3688$  مشخصه ارتعاش کششی پیوند  $O-H$  است (شکل ۴).  
با توجه به تفسیر طیف‌های FT-IR اجزای تشکیل دهنده نانو کامپوزیت M-HNT/GO می‌توان تشکیل این کامپوزیت را نتیجه گرفت.

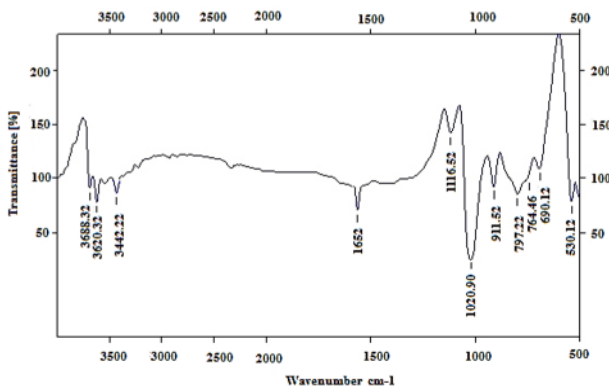


Fig. 4. FTIR spectrum of M-HNT/GO nanocomposite  
شکل ۴- طیف FT-IR نانو کامپوزیت M-HNT/GO

۲-۳-۳- شناسایی نانو کامپوزیت M-HNT/GO با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) در رابطه با طیف XRD برای این ترکیب یک پیک با شدت بسیار بالا مشاهده می‌شود که حاصل همپوشانی پیک GO و HNT است. همچنین یک پیک دیگر نیز مشاهده می‌شود. این طیف بیانگر این است که کامپوزیت تشکیل شده ساختار کریستالی دارد (شکل ۵). تصویر SEM هالوسیت نانوتیوب در شکل ۶-ا به خوبی ساختار لوله‌ای شکل با قطر حدود  $40$  تا  $50$  نانومتر را نشان می‌دهد. در شکل ۶-ب تصویر SEM نانوذرات اکسید آهن قابل

### ۲-۳- شناسایی $Fe_3O_4$

#### ۱-۲-۳- شناسایی $Fe_3O_4$ با استفاده از طیف سنجی FT-IR

با بهره‌گیری از دستگاه FT-IR، گروه‌های موجود در جاذب سنتز شده شناسایی شدند. در طیف IR این ترکیب که در شکل ۲ نشان داده شده است، باندهای  $3438\text{ cm}^{-1}$  و  $1632\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به مدهای ارتعاشی کششی و خمشی  $H-O-H$  مربوط به آب (رطوبت) جذب سطحی شده توسط نمونه اختصاص دارند. همچنین یک ارتعاش در ناحیه  $582$  و  $445\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی و ارتعاش خمشی پیوند  $Fe-O$  قابل مشاهده است (Shirsath & Shirvastava 2015).

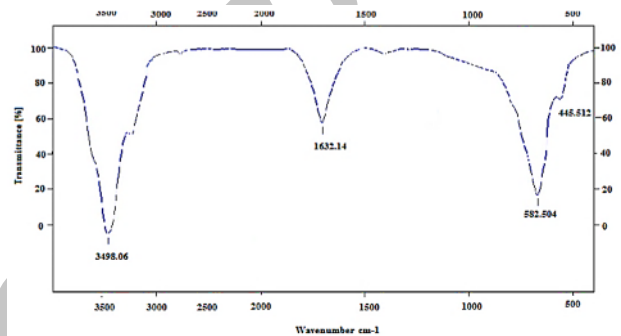


Fig. 2. FTIR spectrum of  $Fe_3O_4$  nanoparticles  
شکل ۲- طیف FT-IR نانوذرات  $Fe_3O_4$

#### ۲-۲-۳- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات $Fe_3O_4$

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، الگوی پراش اشعه X نانوذرات مغناطیسی چندین پیک شارپ در  $2\theta = 90-10$  را نشان می‌دهد. پیک‌های  $(111)$ ،  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$ ،  $(533)$  و  $(440)$  نشان دهنده ساختار کریستالی نانوذرات مغناطیسی می‌باشند که مشابه الگوی نانوذرات مغناطیسی خالص است. مشابه این نتایج قبلاً گزارش شده است، لذا نتایج به دست آمده قابل تأیید است (Zeng et al. 2013; Cheng et al. 2012).

### ۳-۳- شناسایی نانو کامپوزیت M-HNT/GO

#### ۱-۳-۳- شناسایی نانو کامپوزیت M-HNT/GO با استفاده از طیف

#### سنجی FT-IR

در طیف IR، این ترکیب نوار ارتعاش کششی در ناحیه  $1020$  و  $1116$  مربوط به پیوند  $C-O$  است که به ترتیب متعلق به کربن



می‌توان خواص مغناطیس مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس، فری مغناطیس را بررسی کرد. در این مطالعه پژوهش شدگی مغناطیسی برای نانوذرات بدون پوشش برابر  $50 \text{ emu/g}$  و برای نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$  برابر  $15 \text{ emu/g}$  بود (شکل ۷). نتایج بررسی‌های مغناطیسی نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$  حاکی از شکل‌گیری نانوذرات ابرپارامغناطیس است. خاصیت ابرپارامغناطیسی نانو ساختار حاصل سبب برخورداری آن‌ها از پسماند صفر و قابلیت هدایت توسط یک میدان مغناطیسی خارجی می‌شود. لذا امکان جداسازی ساده و سریع گونه‌های مختلف تنها با به کارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی و بدون نیاز به مراحل فیلتراسیون و سانتریفیوژ کردن در طی فرایند جداسازی فراهم می‌شود. توانایی جداسازی از حجم زیاد نمونه‌ها و در نهایت امکان اصلاح سطح نانوذرات که باعث توانمندی در انتخاب‌گری می‌شود، از دیگر فواید مغناطیسی شدن نانوجاذب معرفی شده می‌باشد (Faraji et al. 2010). کاهش خاصیت مغناطیسی کامپوزیت حاصل به دلیل حضور  $GO$  و  $HNT$  است.

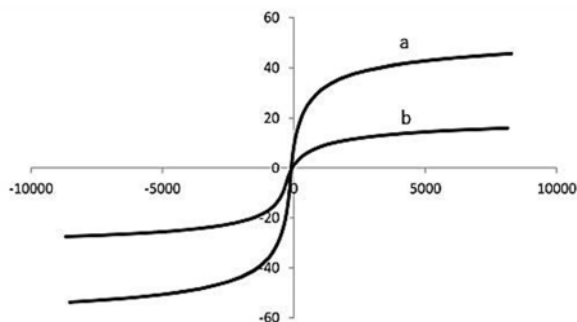


Fig. 7. VSM plot of a)  $Fe_3O_4$ , b)  $M-HNT/GO$   
شکل ۷- نمودار VSM گرفته شده از a)  $Fe_3O_4$  - b)  $M-HNT/GO$

۳-۵- بررسی پارامترهای مختلف بر فرایند حذف فلز روی  
۳-۵-۱- بررسی اثر pH در جاذب  $M-HNT/GO$  برای حذف روی

pH محلول یکی از عوامل مهم محیطی مؤثر روی فرایند جذب است. این عامل نه فقط روی حالت افتراقی مکان‌های جذب، بلکه در شیمی محلول فلزی در هیدرولیز، تشکیل کمپلکس فلزی به وسیله لیگاندهای آلی و معدنی و همچنین در تعیین گونه‌های فلزی در محیط آبی مؤثر است (Mack et al. 2007; Sen & Gamez 2011)

مشاهده است. شکل ۶- c تصویر SEM کامپوزیت  $HNT/GO$  که در آن هر دو جزء کامپوزیت متشکل از رشته‌های لوله‌ای شکل  $HNT$  و صفحات  $GO$  قابل شناسایی از یکدیگر هستند را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز SEM نانوکامپوزیت مغناطیسی شده  $M-HNT/GO$  به منظور بررسی مورفولوژی آن در شکل ۶- d در اندازه‌های مختلف نشان داده شده است. با توجه به تفسیر طیف‌های SEM اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$  و شناسایی آن به کمک روش (XRD) می‌توان تشکیل این کامپوزیت را نتیجه گرفت.

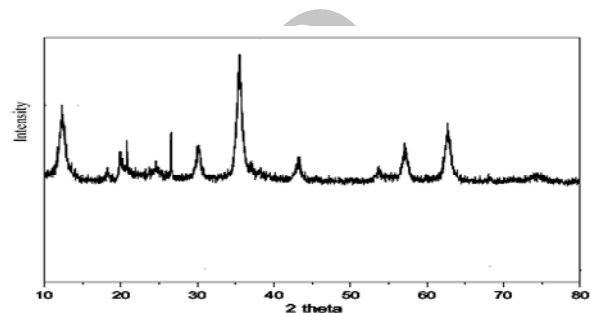


Fig. 5. XRD pattern of  $M-HNT/GO$  nanocomposite  
شکل ۵- طیف XRD نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$

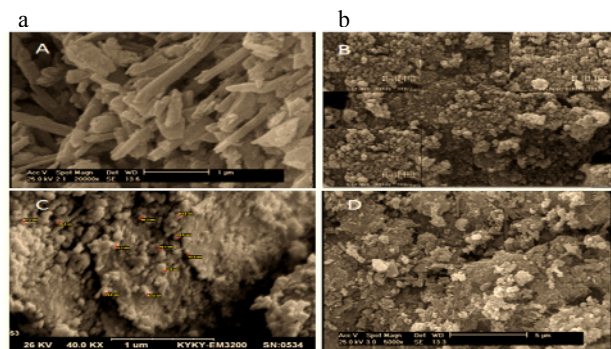


Fig. 6. SEM image of a)  $HNT$ , b)  $Fe_3O_4$ , c)  $HNT/GO$  nanocomposite, d)  $M-HNT/GO$  nanocomposite  
شکل ۶- تصویر SEM از a)  $HNT$  (b)  $Fe_3O_4$  (c) نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$  (d)  $HNT/GO$

۳-۴- بررسی خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت  $M-HNT/GO$

برای بررسی خواص مغناطیسی مواد، دستگاه‌هایی برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی آنها نیاز است که یکی از مهم‌ترین آنها مغناطیس‌سنج‌ها می‌باشند. با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج

نمی‌کند که دلیل آن کاهش یافتن مکان‌های فعال موجود بر روی سطوح جاذب (اشباع مکان‌های جذب) برای جذب بیشتر فلز در محلول است. به عبارت دیگر در غلظت‌های بالا به دلیل رقابت یون‌های فلزی برای مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب، میزان بازدهی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر در غلظت‌های پایین، یون فلزی حاضر در محلول می‌تواند با مکان‌های جذب، فعل و انفعالات داشته باشد، بنابراین میزان درصد حذف افزایش می‌یابد (Jafarzadeh Haghifard et al. 2012). از این رو می‌توان نتیجه گرفت برای افزایش بازدهی حذف از پساب‌های حاوی غلظت بالای یون فلز، باید رقیق‌سازی نمونه صورت پذیرد (Wasewar 2010) (شکل ۹).

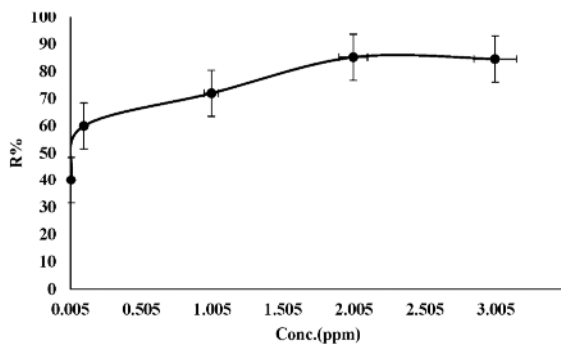


Fig. 9. Effect of concentration on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۹- درصد حذف روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات غلظت

### ۳-۵-۳- بررسی نسبت اجزای جاذب M-HNT/GO برای حذف روی

در این آزمایش‌ها محلول‌های ۲ ppm به مدت ۳۰ دقیقه و pH برابر با ۶ با دور ۱۵۰ rpm با ۰/۰۱ گرم جاذب با نسبت‌های متفاوت در دمای محیط تماس داده شدند. مطابق شکل ۱۰ برای جاذب M-HNT/GO، نسبت بهینه GO به HNT و  $Fe_3O_4$  در حذف یون به‌عنوان ماتریس کم شود درصد جذب نیز کمتر می‌شود (Lin et al. 2012).

### ۳-۵-۴- بررسی اثر زمان در جاذب M-HNT/GO برای حذف یون روی

یکی دیگر از عواملی که بر حذف یون فلز روی مؤثر است، زمان تماس است. شکل ۱۱ اثر زمان تماس را بر درصد حذف

شکل ۸ تأثیر pH بر میزان جذب یون روی بر جاذب M-HNT/GO را نشان می‌دهد. محلول‌های ۳ ppm یون روی در pH های ۳ تا ۸ طی مدت زمان ۳۰ دقیقه با دور ۱۵۰ rpm با ۰/۰۱ گرم جاذب تماس داده شدند. مشاهده شد که pH بهینه برای جاذب M-HNT/GO در حذف روی برابر ۶ است. نرخ جذب روی در pH های اسیدی، کم است زیرا در pH های پایین، تراکم بارهای مثبت زیاد است که منجر به یک رانش الکترواستاتیکی می‌شود و در نهایت باعث جذب سطحی کمتر می‌شود (Tehseen Aman et al. 2008; Kandah 2004).

با افزایش pH رانش الکترواستاتیکی کاهش می‌یابد و منجر به کاهش تراکم بارهای مثبت بر روی مکان‌های جذب جاذب و افزایش نرخ جذب می‌شود (Kaya & Oren 2009). در این پژوهش، با افزایش  $H^+$  در محیط‌های اسیدی، رقابت  $H^+$  برای جذب مکان‌های فعال بر روی جاذب نسبت به یون‌های روی، بیشتر شد. همچنین، در pH های بیشتر از ۷ روی به صورت هیدروکسید رسوب کرد که مجدداً سبب کاهش درصد جذب شد. بر اساس منابع معتبر موجود این نتایج قابل تأیید است (Emadi et al. 2013).

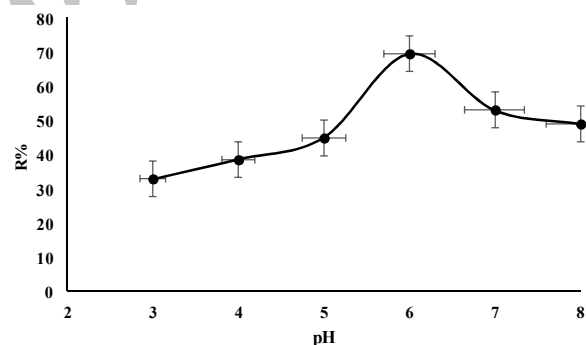


Fig. 8. Effect of pH on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۸- درصد حذف روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات pH

### ۳-۵-۲- بررسی اثر غلظت جاذب M-HNT/GO برای حذف روی

برای بررسی اثر غلظت جاذب، غلظت‌های مختلف روی از ۰/۰۱ تا ۳ ppm با pH برابر ۶ در زمان ۳۰ دقیقه با دور ۱۵۰ rpm با ۰/۰۱ گرم جاذب در دمای محیط تماس داده شدند. مشاهده شد که غلظت بهینه برای جاذب M-HNT/GO در حذف روی ۲ ppm است. درصد جذب در غلظت‌های بیشتر از ۲ ppm تغییر چندانی

### ۳-۵-۵- بررسی اثر مقدار مؤثر جاذب M-HNT/GO برای حذف

#### یون روی

به منظور تعیین مقدار جاذب مورد نیاز برای حذف حداکثری یون روی، تأثیر مقادیر مختلف جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۵ گرم مورد مطالعه قرار گرفت. در این آزمایش محلول‌های ۲ ppm روی با pH برابر ۶ در مدت زمان ۹۰ دقیقه با دور ۲۵۰ rpm در دمای محیط با مقادیر مختلف جاذب تماس داده شدند. مشاهده شد که مقدار جاذب بهینه برای جاذب M-HNT/GO در حذف یون روی ۰/۰۰۵ گرم است. در مورد مکانسیم جذب توسط جاذب معرفی شده در این پژوهش، می‌توان پیشنهاد نمود که در طی فرایند جذب مولکول‌های ماده جذب شونده به تدریج به وسیله جاذب، جذب می‌شوند. در این مکانسیم عمده ماده جذب شونده به وسیله سطوح داخلی تخلخل‌ها جذب می‌شود و فقط مقدار کمی از ماده جذب شونده به وسیله سطوح خارجی جاذب جذب می‌شوند. در این فرایند انتقال ماده جذب شونده از محلول به جاذب تا زمانی ادامه می‌یابد که غلظت ماده جذب شونده باقیمانده در محلول با غلظت ماده جذب شونده بر روی جاذب به تعادل برسد. بعد از برقراری تعادل، انتقال جرم و در واقع فرایند جذب متوقف خواهد شد. هنگام استفاده از گرافن اکساید به منظور مطالعه جذب سطحی فلزات، راندمان جذب اصولاً به اندازه جذب سطحی مواد آلی نیست و علت آن نیز می‌تواند این باشد که فلزات بیشتر به صورت ترکیبات یونی در محلول‌ها وجود دارند و جذب سطحی ترکیب‌های یونی نیز به وسیله تشکیل کمپلکس‌های سطحی و پیوند یون‌های فلزی با گروه‌های اسیدی موجود در سطح گرافن اکساید صورت می‌گیرد و این در حالی است که این گروه‌های اسیدی تنها سطح کوچکی از گرافن اکساید را پوشش داده‌اند. بنابراین تقویت و اصلاح سطح گرافن اکساید به کمک HNT و همچنین وجود  $Fe_3O_4$  در فرم یک کامپوزیت سبب می‌شود تا سطح مؤثر گرافن اکساید به شکل مؤثری برای جذب آلاینده روی افزایش یابد. از این رو، اضافه شدن دو جزء به عنوان فیلر (فاز تقویت کننده) به ماتریس (فاز زمینه) GO و افزایش تعداد مکان‌های جذب باعث شده است که مقدار جاذب در ۰/۰۰۵ گرم بهینه شود. نتایج نشان داد که مقدار یون فلزی جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می‌یابد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، لذا کارایی جذب افزایش خواهد

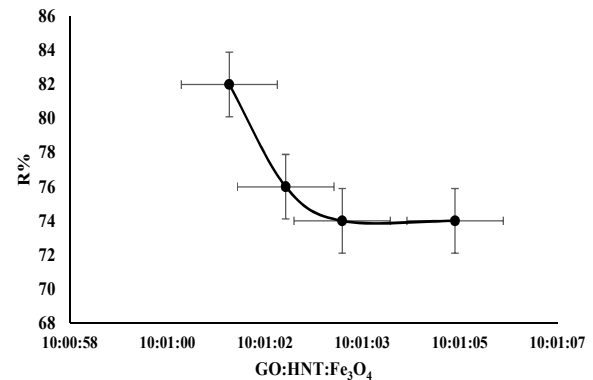


Fig. 10. Effect of composition ratios on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۱۰- درصد حذف روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات نسبت اجزا کامپوزیت

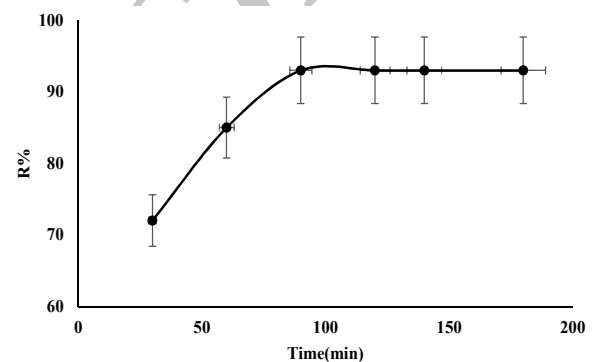


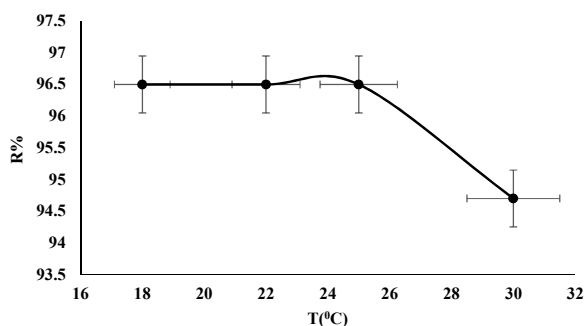
Fig. 11. Effect of contact time on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۱۱- درصد حذف یون روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات زمان

یون فلز روی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت ۲ ppm و در pH ثابت برابر ۶، دمای ثابت  $25 \pm 1$  درجه سلسیوس و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم، با گذشت زمان، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. حذف یون روی در زمان‌های تماس اولیه سریع است به طوری که ۳۰ دقیقه پس از تماس، مقدار حذف به حدود ۷۰ درصد می‌رسد. زمان بهینه برای جاذب M-HNT/GO در حذف روی، در زمان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاد. علت ثابت شدن درصد جذب می‌تواند به دلیل این باشد که با گذشت زمان به تدریج مکان‌های فعال بر سطح جاذب اشغال شده و منجر به پس زدن فلز از سطح جاذب و در نتیجه کاهش فرایند جذب می‌شود (Shirsath & Shirvastava 2015).

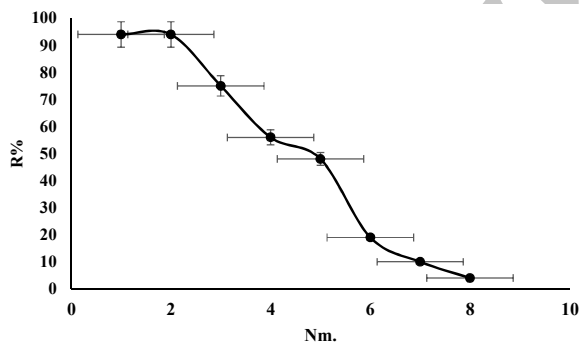


آزمایش جذب، بعد از هر بار استفاده، نانو جاذب با اسید نیتریک ۳ مولار اسید شویی و سپس آب شویی شد تا تمام یون‌های جذب شده توسط جاذب و اسید اضافی خارج شود و امکان استفاده مجدد آن بررسی شود. نانو جاذب مغناطیسی ۸ مرتبه برای حذف ۲ ppm روی مورد استفاده قرار گرفت. کمترین میزان جذب پس از ۸ مرتبه بازیابی و استفاده جاذب مشاهده شد (شکل ۱۴). نتیجه عمل واجذب مشخص می‌کند که جاذب مورد مطالعه می‌تواند به‌عنوان یک جاذب قابل بازیافت برای حذف یون روی مورد استفاده قرار گیرد.



**Fig. 13.** Effect of temperature on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۱۳- درصد حذف یون روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات دما

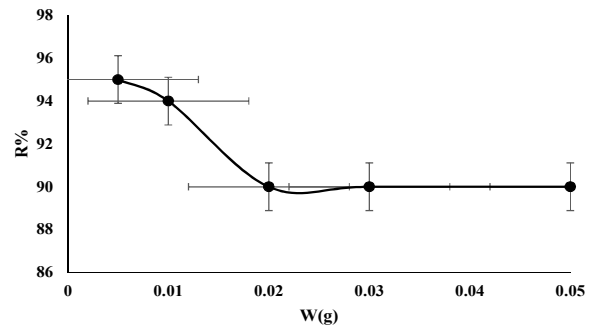


**Fig. 14.** Reusability of M-HNT/GO nano-adsorbent on zinc removal

شکل ۱۴- تجدیدپذیری استفاده از نانو جاذب M-HNT/GO برای حذف یون روی

۳-۶- بررسی ایزوترم جاذب M-HNT/GO در حذف یون روی  
به‌منظور بررسی مکانیسم جذب و به‌دست آوردن معادله ایزوترم،

یافت اما چگالی جذب، یعنی مقدار جذب شده به ازای واحد جرم کاهش می‌یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی است (شکل ۱۲). (Wasevar 2010; Zavar Mousavi & Lotfi 2013).



**Fig. 12.** Effect of adsorbent weight on zinc removal by M-HNT/GO adsorbent

شکل ۱۲- درصد حذف یون روی توسط جاذب M-HNT/GO با تغییرات وزن جاذب

۳-۵-۶- بررسی اثر دما بر جاذب M-HNT/GO برای حذف یون روی

اگر ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش پیدا کند، جذب یک فرایند گرماگیر است. با افزایش دما، تعداد مکان‌های فعال بر روی جاذب افزایش می‌یابد. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان‌دهنده یک فرایند گرمازا است. افزایش دما، مکان‌های فعال روی سطح جاذب را کاهش داده و سبب کاهش ظرفیت جذب شود (Zavar Mousavi & Lotfi 2013). اثر افزایش دمای واکنش در فرایند حذف یون فلزی روی در شرایط بهینه با غلظت ۲ ppm، مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم، pH برابر با ۶، زمان تماس ۹۰ دقیقه با دور ۲۵۰ rpm و در دماهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. با افزایش دمای واکنش، درصد جذب یون روی کاهش یافت. افزایش دما از ۱۸ به ۳۰ درجه سلسیوس نشان‌دهنده این واقعیت بود که فرایند جذب یون روی توسط جاذب M-HNT/GO یک فرایند گرمازا است (Deliyanni et al. 2007). (شکل ۱۳).

۳-۵-۷- بررسی تجدیدپذیری استفاده از نانو جاذب M-HNT/GO برای حذف یون روی  
برای بررسی میزان تجدیدپذیری استفاده از جاذب بعد از انجام

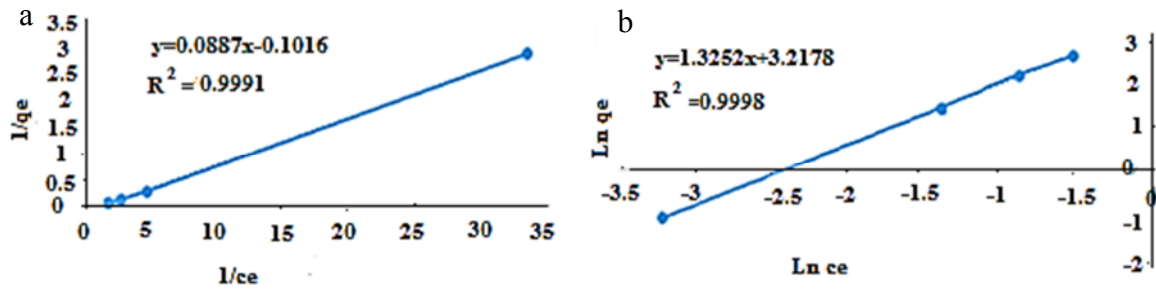


Fig. 15. M-HNT/GO adsorption isotherm for the zinc removal using (a) Langmuir, (b) Freundlich

شکل ۱۵- (a) ایزوترم جذب M-HNT/GO در حذف روی با استفاده از فروندلیچ (b) ایزوترم جذب M-HNT/GO در حذف روی با استفاده از لانگمیر، (c) ایزوترم جذب M-HNT/GO در حذف روی با استفاده از

جدول ۱- ثابت ها و ضرایب مدل های همدمای جذب

Table 1. Constants and coefficients of adsorption isotherm models

Mathematical model	Equation	Correlation coefficient	qm or 1/n	$K_L$ or $K_F$
Langmuir	$y=0.0887x-0.1016$	0.9991	11.249	2.2763
Freundlich	$y=1.3252x+3.2178$	0.9998	0.7546	1.167

جدول ۲- ثابت ها و ضرایب مدل های سینتیک

Table 2. Constants and coefficients of kinetic models

pseudo- first-order kinetic models			pseudo-second-order kinetic models		
K1	qe	R2	K2	qe	R2
0.0113	0.3340	0.9012	0.0112	4.37	0.9999

که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی برحسب میلی گرم بر گرم،  $q_t$  مقدار یون روی جذب شده در زمان  $t$  برحسب میلی گرم بر گرم و  $k_1$  ثابت جذب برحسب یک بر دقیقه است. مدل سینتیک مرتبه دوم می تواند به صورت رابطه زیر بیان شود (Ho et al. 1996).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 + \frac{t}{q_e}} \quad (6)$$

که در آن  $k_2$  ثابت رابطه برحسب  $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی برحسب میلی گرم بر گرم و  $q_t$  مقدار یون روی جذب شده در زمان  $t$  برحسب میلی گرم بر گرم است. مقادیر  $k_1$ ،  $q_e$ ،  $R^2$  (ضریب همبستگی برای سینتیک جذب شبه درجه دوم) محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به ضرایب همبستگی  $R^2$  می توان نتیجه گرفت که داده های جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند.

۳-۸- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب یون روی با استفاده از

جاذب مغناطیسی M-HNT/GO با دیگر مواد جاذب

مقایسه حداکثر ظرفیت جذب یون روی با استفاده از جاذب

محللول هایی با غلظت های مختلف از یون روی ساخته شده و در حضور جاذب با مقدار معین، فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. سپس نتایج حاصل با مدل های لانگمیر و فروندلیچ تطبیق داده شد. با توجه به معادلات مربوط به ایزوترم های جذب سطحی، نمودارهای مربوطه ترسیم شد و به کمک شیب و عرض از مبدا، بهترین خط راست ترسیم شده بین نقاط، ثابت های مربوط به هر یک از ایزوترم ها محاسبه شد که در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین با بررسی نتایج دو مدل ایزوترم لانگمیر (شکل ۱۵- a) و فروندلیچ (شکل ۱۵- b) و شیب خطوط مشخص است که جاذب M-HNT/GO از مدل فروندلیچ پیروی کرده و در نتیجه مکانسیم جذب یون روی توسط نانو جاذب کامپوزیتی معرفی شده در این مطالعه کاملا مطلوب است.

۳-۷- مطالعه سینتیک جذب

به منظور مطالعه مکانسیم های کنترل کننده فرایند جذب، مدل های سینتیک مرتبه اول لاگ گرن و سینتیک مرتبه دوم هوو مورد بررسی قرار گرفت. یکی از مدل های ساده جذب، مدل سینتیک مرتبه اول است که به صورت رابطه زیر نوشته می شود

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e = \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر به منظور بررسی فرایند حذف فلز روی از نانو کامپوزیت M-HNT/GO به عنوان جاذب استفاده شد و تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند، مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر حضور همزمان نانوجاذب طبیعی HNT به همراه گرافن اکساید با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آنها موجب شد تا برای اولین بار نانوجاذبی جدید برای حذف فلز روی از نمونه‌های محیط زیستی معرفی شود.

ضمن آنکه مغناطیس شدن آن توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  موجب شد تا جمع‌آوری آن با سهولت بالاتری انجام گیرد. پارامترهای مؤثر در فرایند حذف روی بررسی و بهینه شد به نحوی که، pH برابر با ۶، زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت روی ۲ ppm، نسبت GO به HNT و  $Fe_3O_4$  به ترتیب ۱:۱:۱۰، سرعت هم زدن ۲۵۰ rpm، مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و دما ۲۵ درجه سلسیوس به دست آمد. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان دهنده بهترین انطباق داده‌های تجربی با مدل ایزوترم فرندولیش بود. همچنین داده‌های دینامیک برای فلز روی با مدل سینتیک شبه درجه دوم تطبیق داده شد. نتیجه پژوهش نشان داد نانوجاذب مغناطیسی معرفی شده در این پژوهش می‌تواند با بازده ۹۵/۲±۰/۴۱ درصد برای حذف فلز روی از پساب‌های آلاینده مورد استفاده قرار گیرد.

نانوجاذب M-HNT/GO قابل بازیافت بوده و می‌تواند به دفعات مورد استفاده قرار گیرد.

مغناطیسی M-HNT/GO نشان می‌دهد که اثر حذف یون روی با M-HNT/GO به دلیل ظرفیت جذب بالاتر نسبت به دیگر جاذب‌ها بهتر بوده است. در سال ۲۰۱۴ شیرساز و همکاران برای حذف یون روی از نانو جاذب مغناطیسی  $Fe_3O_4$  برای حذف یون روی از روش پیش تغلیظ استفاده کردند و درصد حذف یون روی در pH برابر با ۵/۵ و زمان تماس ۱۵۰ دقیقه را ۹۰ درصد گزارش کرده‌اند (Shirsath & Shirvastava 2015). در سال ۲۰۱۳ پرویزی مساعد و همکاران برای حذف یون روی از پساب از پوسته برنج استفاده کردند. در پژوهش ایشان بیشترین حذف یون روی در pH برابر ۷ و مدت زمان تماس ۲ ساعت، ۹۳ درصد گزارش شده است (Parvizi Mosaed et al. 2012). پاشازانوسی و همکاران برای حذف یون‌های فلزی سرب، مس و روی موجود در پساب‌های صنعتی، توسط برگ درختان با هدف معرفی جاذب‌های یون‌های فلزی ارزان، مؤثر و در دسترس، از مواد زائد طبیعی، به عنوان یک جایگزین در مقابل جاذب‌های تجاری موجود استفاده نمودند. نتایج نشان دهنده بیشترین مقدار پاکسازی توسط برگ گونه راش برای یون‌های سرب، مس و روی بوده که مقادیر آن به ترتیب ۵۱/۸۹، ۳۹/۶۹، ۲۹/۹۰ درصد بوده است (Pashazanuis et al. 2010). عبدالقانی و همکاران، در سال ۲۰۰۸، از برگ اکالیپتوس برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی استفاده کردند که نتایج نشان دهنده بیشترین مقدار پاکسازی به ترتیب برای سرب، مس، کادمیم و روی بوده است (Abdel-Ghani et al. 2008).

#### References

- Abdel-Ghani, N. T., Hefny, M. M. & EL-Chaghaby, G. A., 2008, "Removal of metal ions from synthetic wastewater by adsorption onto eucalyptus camaldulenis tree leaves", *J. Chil. Chem. Soc.*, 53(3), 1585-1587.
- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. & Bagheri, H., 2010, "Simultaneous removal of heavy metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4- dinitrophenylhydrazine", *Journal of Hazardous Materials*, 181, 836-844.
- Ajmal, M., 2003, "Adsorption studies on rice husk: Removal and recovery of Cd(II) from wastewater", *Bioresource Technology*, 86, 147-149.
- Cheng, Q., Qu, F., Li, N.B. & Luo, H.Q., 2012, "Mixed hemimicelles solid-phase extraction of chlorophenols in environmental water samples with 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide-coated  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles with high-performance liquid chromatographic analysis", *Anal. Chim. Acta.*, 715, 113-119.
- Deliyanni, E. A., Peleka, E.N. & Matis, K. A., 2007, "Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, 141, 176-184.

- Duan, J., Liu, R., Chen, T., Zhang, B. & Liu, J., 2012, "Halloysite nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for removal of methyl violet from aqueous solutions", *Desalination*, 293, 46-52.
- El-Shafey, E., Cox, M., Pichugin, A. A. & Appleton, Q., 2002, "Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77, 429-436.
- Emadi, M., Shams, E. & Amini, M. K., 2013, "Removal of zinc from aqueous solutions by magnetite silica core-shell nanoparticles", *Journal of Chemistry*, 2013, 10.
- Faraji, M., Yamini, Y. & Rezaee, M., 2010, "Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications", *J. Iran. Chem. Soc.* 7, 1-37.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J. & Forster, C.F., 1996, "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat", *Journal of Environmental Technology*, 17, 71-77.
- Jafarzadeh Haghighi Fard, N., Mengelizadeh, N. & Hormozinejad, M., 2012, "The use of chitin shrimp shells for the biosorption of zinc from aqueous solutions", *Journal of Water and Wastewater*, 25 (1), 53-62. (In Persian)
- Katal, R., 2011, "Applications of polypyrrole to remove heavy metals (chromium, zinc) and remove the nitrate in water", MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. (In Persian)
- Kumar, Y.P., King, P. & Prasad, V.S.R.K., 2006, "Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp. A marine green algae", *Journal of Hazardous Materials*, 137, 367-373.
- Kalavathy, H., Karthik, B. & Miranda, L.R., 2010, "Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies", *Colloids Surf., B.*, 78, 291-302.
- Kandah, M.I., 2004, "Zinc and cadmium adsorption on low-grade phosphate", *Sep. Purif. Technol.*, 35, 61-70.
- Kaya, A. & Oren, A.H., 2005, "Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 125(1), 183-189.
- Kumar, S., Nair, R.R., Pillai, P.B., Gupta, S., Iyengar, M. & Sood, A., 2014, "Graphene Oxide-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 17426-17436.
- Larson, V. J. & Schierup, H. H., 1981, "The use of straw for removal of metals from wastewater", *Journal of Environment*, 10, 188-193.
- Lin, Q., Li, Y. & Yang, M., 2012, "Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature", *Sens. Act., B Chem.*, 173, 139-147.
- Liu, Y., Jiang, X., Li, B., Zhang, X., Liu, T., Yan, X., et al., 2014, "Halloysite nanotubes reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as supercapacitors", *Journal of Mater. Chem. A.*, 2, 4264-4269.
- Lu, A.H., Salabs, E.L., & Schuth, F., 2007, "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
- Mack, C. B.W., Duncan, J.R. & Burgess, J.E., 2007, "Biosorption of precious metals", *Biotechnol. Adv.*, 25, 264-271.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. & Das, S. K., 2009, "Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina", *Journal of Colloid Interface Science*, 333, 14-26.

- Pan, B.C., Zhang, Q. R., Zhang, W. M., Pana, P. J., Dua, W., Lv, L., et al., 2007, "Highly effective removal of heavy metals by polymer-based Zirconiumphosphate: A case study of lead ion", *Journal of Colloid Interface Science*, 310, 99-105.
- Parvizi Moaed, H., Ardakani, S. & Ardakani, A., 2012, "Removal of heavy metals Cr(VI), Zn(II) from waste by rice husk", *Journal of Natural Environment*, 65(3), 327-315.
- Pashzanusi, M., Raesi, M. & Kord, B., 2010, "The ability to remove metal ions from wastewater using trees leaves", *J. Scien. Technol. Nat. Resour.*, 3.
- Sahu, R.C., Patel, R. & Ray, B.C., 2011, "Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO<sub>2</sub>", *Desalination*, 266, 93-97.
- Sen, T.K. & Gomez, D., 2011, "Adsorption of zinc from aqueous solution on natural bentonite", *Desalination*, 267(2), 286-294.
- Shamohammadi, Sh., 2012, "Study of kinetics of copper in aqueous by sawdust adsorbent", *Journal of Water and Wastewater.*, 23 (2), 127-133. (In Persian)
- Shirsath, D. S. & Shirivastava, V.S., 2015, "Adsorptive removal of heavy metals by magnetic nanoadsorbent: An equilibrium and thermodynamic study", *Appl. Nanosci.*, 5, 927-935.
- Staudenmaier, L., 1898, "Method for the preparation of graphitic acid", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31, 1481.
- Tehseen Aman, A.A.K., Usman Sabri, M. & Bano, Q., 2008, "Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent", *Colloids Surf., B.*, 63, 116-121.
- Uzun, I. & Guzel, F., 2000, "Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents", *Turkish Journal of Chemistry*, 24, 291-297.
- Wasewar, K.L., 2010, "Adsorption of metals onto tea factory waste: A review", *IJRRAS*, 3, 303-322.
- Xing, W., Ni, L., Huo, P., Lu, Z., Liu, X., Luo, Y. & Yan, Y., 2012, "Preparation high photocatalytic activity of CdS/halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposites with hydrothermal method", *Appl. Surf. Sci.* 259, 698-794.
- Yang, S., Zong, P., Hu, J., Sheng, G., Wang, Q. & Wang, X., 2013, "Fabrication of  $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI)", *Journal of Chemical Engineering*, 214, 376-385.
- Zavar Mousavi, S.H. & Lotfi, Z., 2013, "Removal of nickel and cadmium from aqueous solution by modified magnetic nanoparticles", *Journal of Water and Wastewater.*, 26(1), 2-11. (In Persian)
- Zeng, S., Gan, N., Mera, R.W., Cao, Y., Li, T. & Sang, W., 2013, "Enrichment of polychlorinated biphenyl 28 from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> grafted rapheme oxide", *Journal of Chemical Engineering*, 218, 108-115.