



## بررسی ترموسینتیکی جذب سطحی وانادیم از پساب‌های صنعتی با استفاده از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید / کیتوسان

نبیه فرهامی\* | مریم درخشنده

گروه شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

**چکیده:** هدف از این بررسی، حذف یون وانادیم از پساب‌های صنعتی با استفاده از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید / کیتوسان و همچنین، بررسی شرایط بهینه pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما در این جذب است. مطالعات جذب در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. همچنین، تاثیر پارامترهای متفاوت مانند pH (۲-۱۱)، زمان تماس (۱۵-۳۰ دقیقه) مقدار جاذب (۱-۶ میلی گرم در صد میلی لیتر)، غلظت اولیه آلاینده (۵-۳۰  $\frac{mg}{L}$ )، دما بررسی شد. ریخت شناسی کیتوسان / منیزیم اکسید به وسیله FTIR و XRD و اندازه نانو ذرات و توزیع آن با استفاده از FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی همدمما جذب نشان داد که همدمما فرندلیج و تطابق بهتری نسبت به همدمما لانگمویر دارد. سینتیک فرایند جذب سطحی مطالعه شد، جذب یون وانادیم بر جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید / کیتوسان شبه درجه دوم به دست آمد. کمیت های ترمودینامیکی، آنتالپی برابر ۲/۸۵- کیلو ژول بر مول، آنتروپی برابر ۰/۰۱۹ کیلو ژول بر کلین و انرژی آزاد گیبس برابر ۴/۰۳- کیلوژول بر مول محاسبه شدند. نتایج مطالعه نشان داد، جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید / کیتوسان برای جذب سطحی یون وانادیم، یک جاذب مناسب است.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، کیتوسان، یون وانادیوم، نانوچندسازه منیزیم اکسید.

\* [n.farami@mhriau.ac.ir](mailto:n.farami@mhriau.ac.ir)

در بدن موجودات زنده و اثر سمی و سرطان‌زایی دارند. حضور بیش از حد مجاز فلزات سنگین در محیط، عامل درد شکم، مشکلات تنفسی، آسیب کبدی، نارسایی کلیه، خونریزی دستگاه گوارش، سرطان و... است [۲]. پساب صنایع نفت و پتروشیمی شامل فلزات سنگین از جمله وانادیم است که بسیار سمی است و باید پیش از این که این نوع پساب وارد آب‌های زیر زمینی یا فاضلاب شهری شود، وانادیم حذف شود. یکی از روش‌های مناسب برای حذف فلزات سنگین، جذب سطحی است. در روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های طبیعی مانند کیتوسان که بسیار زیستی است می‌توان فلزات سنگین را حذف کرد.

### ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، ورود آلاینده‌ها با منشا صنعتی به داخل محیط‌های آبی به مقدار زیادی افزایش یافته است و این امر به عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی به شمار می‌آید. مقدار ورود فلزات سنگین به محیط زیست بسیار بیشتر از مقادیری است که به وسیله فرایندهای طبیعی پالایش شود، این موضوع تجمع قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین را در محیط زیست به دنبال داشته است [۱]. فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی، غیر قابل تجزیه زیستی هستند و تمایل به تجمع

48-4) از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا، محلول اسید استیک ۱٪، محلول سود ۲ مولار و ۰٫۱ مولار شرکت مرک، محلول اولیه تیترازول وانادیم در سولفوریک اسید ۸۶٪، آنالیز x-ray با پراش سنج D5005 زیمنس، طیف IR با طیف سنج Nicoletis10، pH متر (مدل Metrohm-827)، دستگاه جار تست ساخت شرکت زاگ شیمی و دستگاه جذب اتمی (SpectroAA220SS Varian).

## ۲-۲ تهیه نانو ذرات منیزیم اکسید بر پایه کیتوسان

به ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید ۱٪ مقدار ۰٫۷۵ گرم منیزیم اکسید افزوده و بر هم زدن مغناطیسی قرار می‌گیرد و به آن چند قطره نیتریک اسید افزوده تا حل شود و سپس به آهستگی ۱ گرم کیتوسان به آن افزوده و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده و سپس، در حالیکه مخلوط بهم می‌خورد، قطره قطره سود ۲ مولار افزوده تا pH محلول به ۱۰ برسد، سپس، مخلوط را به مدت ۳ ساعت در بن ماری ۶۰ سانتیگراد حرارت داده و سپس، آن را صاف کرده و در آن با دمای ۵۰ سانتیگراد به مدت یک ساعت قرار داده تا خشک شود. آزمایش جذب در دمای  $1 \pm 25$  سانتی گراد انجام می‌شود. محلول اولیه تیترازول وانادیم ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر  $VOSO_4$  در  $H_2SO_4$  ۸۶٪ است و محلول با pH متر و با استفاده از محلول ۰٫۲ نرمال اسید سولفوریک (۵۰ / ۵۰) و سود ۰٫۱ نرمال تنظیم می‌شود. آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته انجام می‌شود و برای هر پارامتر پس از تهیه محلول در دستگاه جارتست با سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه قرار می‌گیرد. پس از طی شدن زمان مورد نظر، محلول ۳۰ دقیقه به منظور ته نشین شدن به حال خود رها می‌شود. پس از آن مقادیر مشخصی از محلول را برداشته و پس از مراحل تعیین مقدار حذف وانادیم، محلول در دستگاه جذب اتمی با لامپ وانادیم قرار می‌گیرد. مقدار وانادیم جذب شده با استفاده از غلظت اولیه و نهایی قابل محاسبه است.

در میان روش‌های تصفیه آب از آلاینده‌ها، روش جذب دارای مزایای بسیار زیادی نسبت به سایر روش‌ها است. روش جذب یک پدیده سطحی است که در طی آن آلاینده‌ها از طریق نیروهای فیزیکی به سطح جاذب جذب می‌شوند. جذب بستگی به عوامل بسیار زیادی از جمله درجه حرارت، pH، غلظت آلاینده‌ها، زمان تماس فاز جاذب با آلاینده‌ها، اندازه ذرات فاز جاذب و آلاینده، دما و ماهیت آلاینده و ماده جاذب دارد [۳]. کیتین و کیتوسان و مشتقات آن‌ها با توجه به برخورداری از هزینه پایین و زیست تخریب پذیر بودن و همچنین داشتن مقدار بالایی از گروه‌های عاملی حامل نیتروژن دار و کربوکسیل دار توجه گسترده‌ای را به عنوان یک جاذب مؤثر جهت حذف آلاینده‌های متفاوت از آب به خود جلب کرده‌اند. کیتین و کیتوسان دارای پتانسیل بسیار بالایی برای حذف این گونه آلاینده‌ها از آب می‌باشند. برای هر فرایند جذب، داشتن سطح مقطع بزرگ، حجم منافذ بالا و همچنین، داشتن گروه‌های عاملی مناسب از جمله نیازهای کلیدی و اولیه است. با عامل دار شدن کیتوسان با نانوذرات اکسید فلزی، ویژگی فیزیکی با تغییراتی مواجه می‌شود. از جمله افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه ذرات به قلمرو اثرات کوانتومی، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. وانادیم فلزی است سمی و گران قیمت که سالانه  $10^5 \times 1/2$  تن آن از طریق صنایع به اتمسفر وارد می‌شود. بزرگترین منبع آن در طبیعت، نفت خام است که غلظت آن بین ۱-۱۴۰۰  $\frac{mg}{L}$  متفاوت است. در هنگام سوختن، کمپلکس‌های آلی وانادیم اکسید شده و وانادیم به صورت پنتا، تترا، تری، و دی اکسید وانادیم آزاد می‌شود. این عنصر به شدت برای انسان و محیط زیست آن خطرناک است ۳۰ میلی گرم از آن برای یک انسان ۷۰ کیلوگرمی یا ۰٫۲۴ میلی گرم برای هر کیلو گرم وزن بدن انسان کشنده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و وسایل

کیتوسان (CAS number: 9012-76-4) از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا، نانو اکسید منیزیم (CAS number: 1309-)

## ۳- بحث

### ۳-۱- همدماهای جذب

#### ۳-۱-۱- همدمای جذب لانگمویر

که در این معادله  $qe$  مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل،  $qt$  مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان  $t$ ،  $k$  ثابت سرعت فرایند جذب هستند. معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت معادله (۴) است [۱۰-۱۲]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

برای محاسبه ظرفیت جذب و درصد حذف یون فلزی از محلول آبی با جاذب از روابط (۵) استفاده می‌شود:

$$q = V \times \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (5)$$

#### ۳-۳- ترمودینامیک جذب سطحی

برای طراحی آزمایشها جذب سطحی (پیوسته یا ناپیوسته) باید به سرعت جذب و تغییرات ایجاد شده در طی فرایند جذب توجه شود. سرعت واکنش می‌تواند از داده‌های سینتیکی محاسبه شود. اما تغییرات در واکنش در طی فرایند جذب با ضرایب ترمودینامیکی (انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، آنتروپی) پیش‌بینی می‌شوند. آنتالپی جذب سطحی وابسته به ثابت لانگمویر ( $K_L$ ) به صورت معادله (۶) تعریف می‌شود:

$$K_L = K_L^* e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (6)$$

که در آن  $K_L^*$  ثابت واکنش و  $\Delta H$  آنتالپی و خاصیت وابسته به جسم است. منفی بودن  $\Delta H$ ، گرمازا بودن فرایند و امکان فیزیکی بودن جذب سطحی را نشان می‌دهد که می‌تواند به راحتی با ارائه مقدار گرمای برابر با مقدار  $\Delta H$  محاسبه شده به جذب سطحی معکوس شود و انتقال فاز جذب شده به محیط از فاز جاذب انجام شود. مثبت بودن مقدار  $\Delta H$  نیز گرماگیر بودن فرایند و غیرقابل برگشت پذیر بودن آن را نمایش می‌دهد [۱۳-۱۴]. تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) می‌تواند از رابطه (۷) محاسبه شود:

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_e}{C_0} \quad (7)$$

در فرایند جذب از محلول، جذب مواد حل شده روی جامد معمولاً به صورت یک لایه تک مولکولی اتفاق می‌افتد زیرا برهم‌کنش‌های حل شونده - جامد با وجود اینکه قوی‌تر از برهم‌کنش‌های حلال - جامد بوده ولی این قدرت در لایه‌های بعدی بسیار کم خواهد شد. شکل عمومی معادله لانگمویر (۱) در زیر آمده است [۴-۶]. در این معادله  $q_e$  مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادلی  $C_e$ ،  $\frac{mg}{g}$  مقدار غلظت تعادلی آلاینده  $\frac{mg}{L}$ ،  $q_{max}$  مقدار ماکزیمم میلی گرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب،  $b$  ضریب لانگمویر که مربوط به انرژی اتصال است.

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

#### ۳-۱-۲- همدمای جذب فروندلیش

معادله دیگر برای جذب سطحی همدمای همدمای فروندلیش است که همانند همدمای پیشین به منظور تعیین کلی سیستم‌های جذب سطحی تعادلی و ناهمگن به کار می‌رود. شکل عمومی معادله (۲) به صورت زیر است [۷-۹]:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

در معادله (۲)  $q_e$  و  $C_e$  مشابه معادله لانگمویر هستند و  $k_1$  و  $n$  ثابت‌های تجربی هستند که به ترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند و قدرت پیوند مرتبط هستند.

#### ۳-۲- معادله رفتارهای سینتیکی

معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت معادله (۳) است:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2/303} t \quad (3)$$

توزیع نانو ذرات منیزیم اکسید در کیتوسان و تولید نانو چندسازه کیتوسان / منیزیم اکسید است. در شکل ۳، ریخت‌شناسی نانوچندسازه و وجود منیزیم اکسید با تصاویر FESEM بررسی شده است. متوسط اندازه ذرات بین ۶-۱۱ نانومتر تعیین شد.

## ۲-۴-۲ بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون وانادیم بر روی جاذب نانو چندسازه منیزیم اکسید- کیتوسان

### ۲-۴-۱ اثر pH

۱۰۰ میلی‌لیتر محلول  $VOSO_4$  با غلظت  $30 \frac{mg}{L}$  را در pH های متفاوت ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۹، ۱۱ به ۱ گرم جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید- کیتوسان افزوده و در دمای محیط و به مدت زمان یک ساعت بر هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس، محلول‌ها را از کاغذ صافی عبور و در نهایت، جذب آن‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد، جدول (۱-الف). از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد حذف یون وانادیم با استفاده از جاذب مورد نظر  $pH=6$  رخ داده است. پس  $pH=6$  به عنوان  $pH$  بهینه انتخاب شد. نمودار (۱-الف). با کاهش  $pH$  درصد حذف کم می‌شود که علت آن می‌تواند رقابت  $H^+$  های محیط با وانادیم باشد زیرا با افزودن سولفوریک اسید تعداد  $H^+$  در محیط زیاد می‌شود که این  $H^+$  بار منفی جاذب را خنثی می‌کند و باعث کاهش تمایل نشستن وانادیم بر جاذب می‌شود و جذب کاهش پیدا می‌کند. با افزودن سود به محلول  $VOSO_4$ ، مقدار یون  $OH^-$  افزایش پیدا می‌کند و مانع نشستن وانادیم بر جاذب می‌شود و جذب را کاهش می‌دهد.

### ۲-۴-۲ بررسی اثر مقدار جاذب

۱۰۰ میلی‌لیتر محلول  $VOSO_4$  با غلظت  $30 \frac{mg}{L}$  و  $pH=6$  را به مقادیر متفاوتی از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید - کیتوسان بر حسب گرم ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ افزوده و در دمای محیط و به مدت یک ساعت بر هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس، محلول‌ها را از کاغذ صافی عبور داده و در نهایت، جذب آن‌ها با دستگاه جذب اتمی

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های تعادلی و اولیه فاز جذب شونده هستند.

با استفاده از  $\Delta G$  و  $\Delta H$  محاسبه شده، تغییرات آنتروپی ( $\Delta S$ ) می‌تواند از رابطه (۸) به دست آید:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta C}{T} \quad (8)$$

منفی‌تر شدن  $\Delta S$ ، خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد. همچنین، در صورتی که مقدار آنتروپی واکنش کمتر از یک شود، واکنش غیرقابل برگشت خواهد بود. مقادیر توابع ترمودینامیکی  $\Delta H$  و  $\Delta S$  می‌توانند با استفاده از معادله (۹) که به معادله وانت هوف معروف است، بررسی می‌شود:

$$\log \frac{C_e}{C_0} = \frac{\Delta H}{2/303RT} - \frac{\Delta S}{2/303R} \quad (9)$$

## ۳-۴ ریخت‌شناسی نانوچندسازه کیتوسان/ منیزیم

### اکسید (CS/MgO)

ریخت‌شناسی نانوچندسازه کیتوسان/ منیزیم اکسید با FTIR میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی و XRD الگوی پراش پرتو X که با پراش سنج  $D5005$  زیمنس بررسی شد. الگوی XRD، نانو چندسازه کیتوسان/ منیزیم اکسید، کیتوسان و منیزیم اکسید در گستره  $(2\theta = 10^\circ - 70^\circ)$  با سرعت اسکن  $0.2^\circ/S$  با استفاده از تابش  $CuK\alpha$ ، طول موج  $0.15406$  نانومتر انجام شد. طیف FTIR به وسیله طیف‌سنج Nicolet iS10 با استفاده از مدل قرص KBr در گستره  $(400 - 4000 \text{ cm}^{-1})$  انجام شد.

## ۴- نتایج و بحث

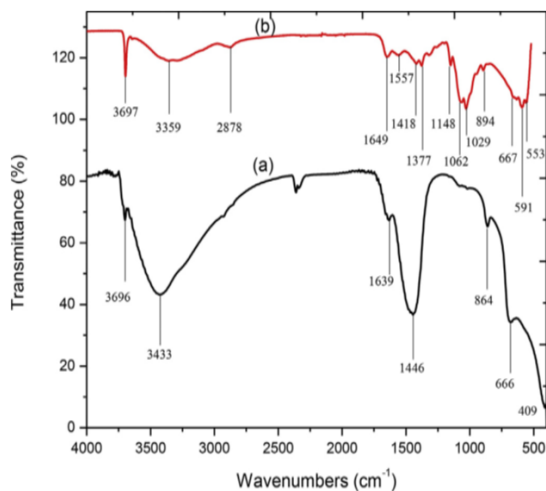
### ۱-۴ بررسی طیف FTIR و XRD

شناسایی ساختار نانوچندسازه CS/MgO با استفاده از FTIR و XRD در شکل (۲و۱) نشان داده شد. الگوی XRD CS/MgO، CS، MgO در شکل ۲ مقایسه شد. پیک پهن کیتوسان در  $2\theta = 19.92^\circ$  نشان دهنده چندسازه بی‌شکل است. پیک پهن در حدود  $2\theta = 20^\circ$  برای CS/MgO نشان دهنده

می‌شود، درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد که می‌تواند دلالت بر ماهیت فیزیکی جذب سطحی باشد. در واقع دما سبب افزایش آنتروپی و سست شدن پیوندها میان گونه‌های جذب شونده و جاذب می‌شود.

## ۴-۲-۵ - بررسی اثر غلظت وانادیم

۱۰۰ میلی لیتر محلول  $VOSO_4$  با غلظت‌های متفاوت ۱۰، ۲۰، ۲۵، ۳۰ ( $\frac{mg}{L}$ ) و  $pH = 6$  را به ۴ گرم از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید- کیتوسان افزوده و در دمای ۲۵ سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه بر هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس، محلول‌ها را از کاغذ صافی عبور داده و در نهایت جذب آن‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد، جدول (۱-و). نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش غلظت درصد جذب کاهش می‌یابد، نمودار (۱-و).



شکل 1- طیف FTIR منیزیم اکسید (a) و نانو کامپوزیت کیتوسان/منیزیم اکسید (b)

اندازه‌گیری شد، جدول (۱-ب). از نتایج حاصل شده مشاهده شد که بیشترین درصد حذف یون وانادیم با مقدار ۴ گرم از جاذب مورد نظر اتفاق افتاده است، نمودار (۱-ب). با تغییر مقدار جاذب در ابتدا با افزایش مقدار جاذب تا ۴ گرم به دلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تاثیری در فرایند جذب ندارد.

## ۴-۲-۳ بررسی اثر زمان

۱۰۰ میلی لیتر محلول  $VOSO_4$  با غلظت  $\frac{mg}{L}$  ۳۰ و  $pH = 6$  را به ۴ گرم از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید - کیتوسان افزوده و در دمای محیط و در زمان‌های متفاوت بر حسب دقیقه ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰ بر هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس، محلول‌ها را از کاغذ صافی عبور داده و در نهایت، جذب آن‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد، جدول (۱-ج). نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف یون وانادیم با جاذب مربوطه در مدت زمان ۶۰ دقیقه اتفاق افتاد. پس این زمان به عنوان زمان بهینه انتخاب شد، نمودار (۱-ج). همان‌طور که در نمودار زمان تماس مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه شیب منحنی زیاد است که دلیل آن این است که در لحظات اولیه غلظت وانادیم در محیط زیاد است و جاذب دارای منافذ خالی زیادی است، یعنی گرادیان غلظت در بیشترین حد خود قرار دارد که این دلتای غلظت بر سرعت انتقال جرم تاثیر می‌گذارد. پس یون‌ها سریع با جاذب جذب می‌شوند.

## ۴-۲-۴ بررسی اثر دما

۱۰۰ میلی لیتر محلول  $VOSO_4$  با غلظت  $\frac{mg}{L}$  ۳۰ و  $pH = 6$  را به ۴ گرم از جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید - کیتوسان افزوده و در دماهای متفاوت ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵، ۶۵ سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه بر هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی عبور و در نهایت، جذب آن‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد، جدول (۱-د). نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف یون وانادیم با جاذب مربوطه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اتفاق افتاده است، نمودار (۱-د). در نمودار دما مشاهده

درصد حذف	غلظت محلول تعادلی (ppm)	جذب محلول تعادلی	مقدار جاذب (g)
۵۲/۷	۱۴/۳	۰/۱۳۸	۱
۵۶/۶	۱۰/۲	۰/۰۹۴	۲
۸۰/۷	۵/۵۲	۰/۰۵۸	۳
۸۶/۶	۳/۷۵	۰/۰۵	۴
۸۶/۲	۳/۹۵	۰/۰۴۴	۵
۸۵/۹	۳/۹۱	۰/۰۴۲	۶

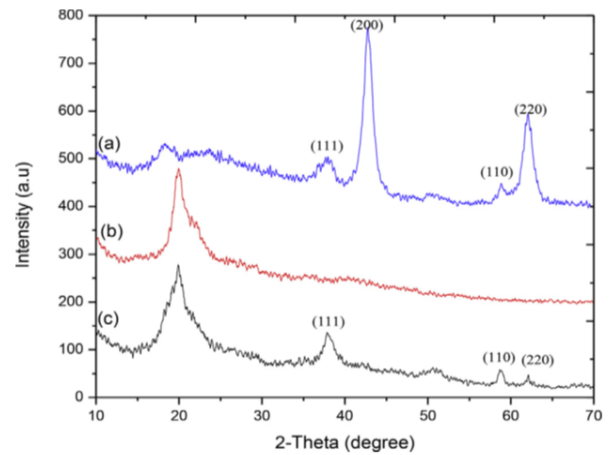
(ب)

درصد حذف	غلظت تعادلی (ppm)	جذب محلول تعادلی	زمان تماس (min)
۵۲/۷	۱۴/۳	۰/۱۳۸	۱۵
۸۵/۶	۳/۷۵	۰/۰۵	۶۰
۸۵/۲	۳/۹۵	۰/۰۴۴	۱۲۰
۸۴/۹	۳/۹۱	۰/۰۴۲	۲۴۰
۸۴/۹	۳/۹۱	۰/۰۴۳	۳۰۰

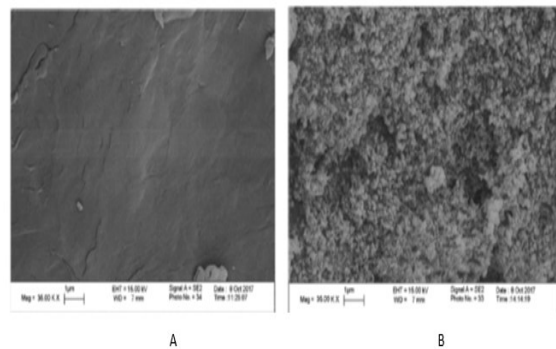
(ج)

درصد حذف	غلظت تعادلی محلول (ppm)	جذب محلول تعادلی	دما (°C)
۸۶/۹۳	۳/۹۸	۰/۰۴۵	۲۵
۷۷/۳	۶/۸۲	۰/۰۶۹	۳۵
۶۷/۵	۹/۷۵	۰/۰۹۲	۴۵
۵۵/۲	۱۳/۴۸	۰/۱۳	۵۵
۴۴/۷	۱۶/۴۸	۰/۱۵۸	۶۵

(د)



شکل 2- الگوی XRD منیزیم اکسید (a)، کیتوسان (b) و کیتوسان/منیزیم اکسید (c)



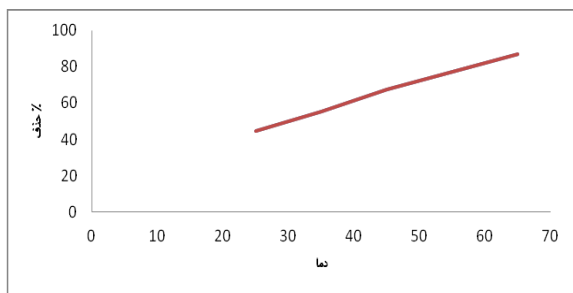
شکل 3- تصویر FESEM کیتوسان A و نانو کامپوزیت کیتوسان/منیزیم اکسید B

جدول ۱- تغییرات درصد حذف با الف - تغییر pH - ب - تغییر مقدار جاذب

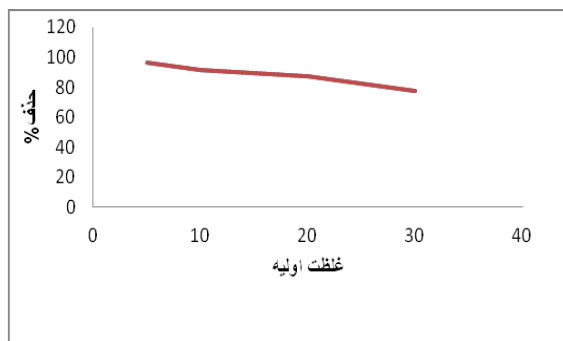
ج - تغییر زمان تماس - د - تغییر دما - ه - تغییر مقدار غلظت اولیه محلول وانادیوم

درصد حذف	غلظت محلول تعادلی (ppm)	جذب محلول تعادلی	pH
۵۴/۱۱	۱۱/۲۳	۰/۱۶۵	۲
۶۵/۱۳	۱۰/۴۱	۰/۱۰۵	۳
۷۰/۱۱	۸/۷۲	۰/۰۸۶	۴
۷۸/۲	۶/۲۲	۰/۰۶۵	۵
۸۱/۵	۵/۶۴	۰/۰۵۸	۶
۷۳/۵	۷/۷۲	۰/۰۷۷	۷
۷۱/۴	۶/۶۵	۰/۰۶۷۰	۱۱

(الف)



د

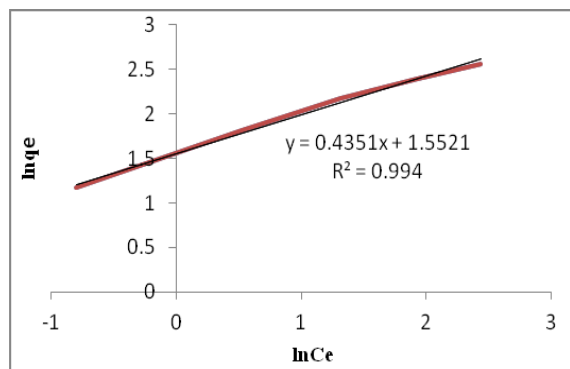


و

نمودار ۱- درصد حذف وانادیم با تغییرالف- pH- ب- مقدار جاذب- ج- زمان د- دما و- غلظت اولیه وانادیم

## ۳-۴ بررسی همدماهای جاذب سطحی وانادیم بر روی جاذب نانوجندسازه منیزیم اکسید-کیتوسان

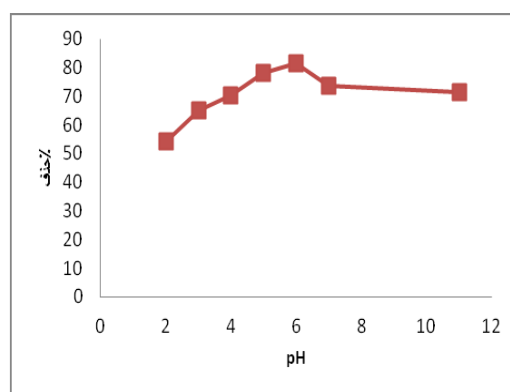
مقادیر وانادیم جذب شده بر ۴ گرم جاذب در غلظت های اولیه متفاوت از محلول وانادیم  $VOSO_4$  و در شرایط بهینه سایر متغیرها بررسی و نمودارهای همدمای جاذب لانگمویر/ فروندلیش بر اساس داده ها رسم شد، نمودار(۲-الف) و (۲-ب) و نتایج مربوط به این بررسی نشان داد که جذب یون وانادیم بر جاذب از همدمای فروندلیش تبعیت می کند، جدول(۲-الف) و (۲-ب).



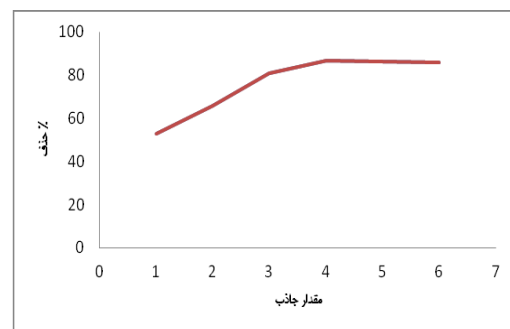
الف

درصد حذف	غلظت محلول تعادلی (ppm)	جذب محلول تعادلی	غلظت اولیه (ppm)
۹۶/۴	۰/۳۸	۰/۰۲	۵
۹۱/۵	۱/۶۵	۰/۰۲۵	۱۰
۸۷/۳	۳/۸	۰/۰۴۳	۲۰
۸۲/۵	۶/۸۱	۰/۰۶۷	۲۵
۷۷/۴	۱۱/۳۳	۰/۱۰۵	۳۰

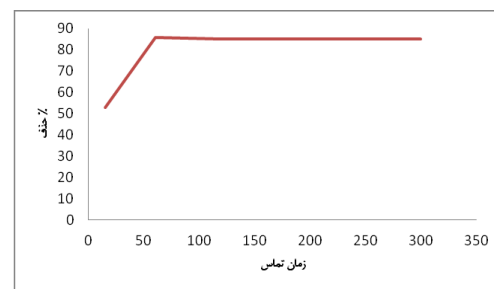
(و)



الف

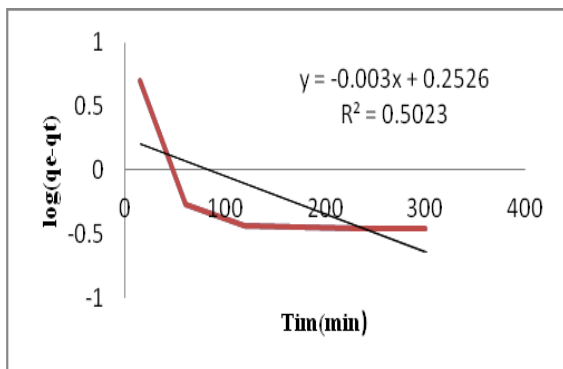


ب

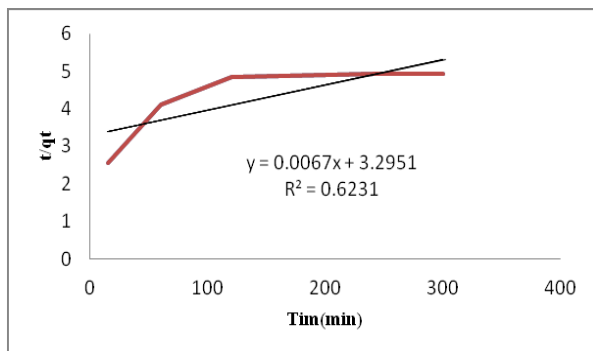


ج

ضریب همبستگی نشان داد که جذب وانادیم از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند، نمودار (۳-الف) و (۳-ب).



الف



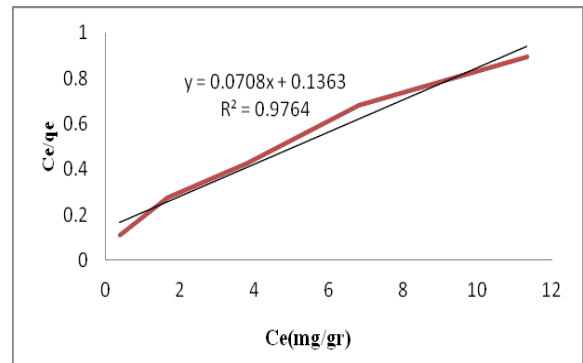
ب

نمودار ۳-الف سینتیک شبه مرتبه اول جذب سطحی محلول وانادیم توسط جاذب نانومنزیم اکسید/ کیتوسان-ب- سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی محلول وانادیم با جاذب نانومنزیم اکسید/ کیتوسان.

## ۴-۵ - محاسبه متغیرهای ترمودینامیکی

با استفاده از داده‌های جدول (۳) و معادله (۱۰) و همچنین، نمودار (۴) که بر اساس جدول (۳) رسم شده، مقادیر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی به دست آمد، جدول (۴).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10)$$



ب

نمودار ۲-الف- بررسی همدمما جذب سطحی لانگمویر-ب- بررسی همدمما جذب سطحی فرندلیش

جدول ۲-الف- ثابت‌های ایزوترم جذب لانگمویر-ب- ثابت‌های ایزوترم جذب فرندلیش

$K_L (Lmg^{-1})$	$q_m (mmg^{-1})$	$R^2$
۰/۴۹۵	۱۴/۳۲	۰/۹۷۶

الف

$n_f$	$K_L (Lmg^{-1})$	$R^2$
۲/۴۹	۴/۹۹۷	۰/۹۹۴

ب

## ۴-۴ - بررسی سینتیک جذب وانادیم بر جاذب نانوچندسازه منیزیم اکسید-کیتوسان

برای بررسی سینتیک جذب وانادیم بر روی نانو چندسازه منیزیم اکسید - کیتوسان تعدادی آزمایش در زمان‌های متفاوت در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر از محلول وانادیم  $VOSO_4$  و در شرایط بهینه سایر متغیرها انجام پذیرفت. از مدل‌های سینتیکی متفاوت بر داده‌های تجربی در جهت بررسی سرعت فرایند جذب و پتانسیل مرحله‌ی تعیین کننده سرعت استفاده شد. در این راستا، برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه نخست و شبه مرتبه دوم استفاده شد.



## ۵- نتیجه گیری

این مطالعه یک مسیر آسان برای ساخت یک جاذب قابل بازیافت ارائه می‌دهد. طیف FTIR, XRD و تصاویر FESEM توزیع نانو ذرات منیزیم اکسید را در کیتوسان نشان می‌دهند. و کارایی این نانو چندسازه به عنوان جاذب مناسب برای حذف یون وانادیم از پساب با داده‌های ترمودینامیکی تایید شد. داده‌های ترمودینامیکی تاییدی بر خودبخودی فرایند جذب یون وانادیم بر جاذب کیتوسان/ منیزیم اکسید است، که این موضوع کاربرد این جاذب را آسان می‌کند.

## تشکر و قدردانی

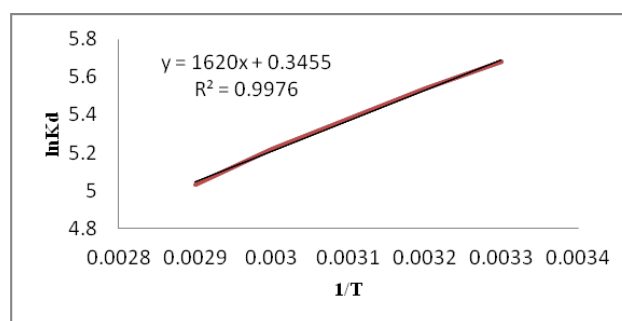
این مقاله با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر اجرا شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، برای در اختیار قرار دادن امکانات آزمایشگاهی برای این پژوهش تشکر نمایند.

## مراجع

- [1] Ba. Seydou, K. Ennaciri, Ab. Yaacoubi, A. Alagui, A. Bacaoui, "Activated carbon from olive Wastes as an adsorbent for chromium ions removal," Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 37, 107-123, 2018.
- [2] C. Namasivayam, D. Sangeetha, D, "Removal and recovery of vanadium (v) by adsorption on to ZnCl<sub>2</sub> activated carbon," Adsorption, 12, 103-117, 2006.
- [3] X. Chunhua, Y. Caiping, "Adsorption behavior of Cu (II) in aqueous solutions by SQD-85 resin," Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 32, 57-66, 2013.
- [4] X. Chunhua, Y. Caiping, "Adsorption behavior of MWAR toward Gd (III) in aqueous solution," Iranian

جدول ۳- ثابت تعادل در دماهای مختلف

$T(^{\circ}C)$	$C_e$	$K$	$\ln K$	$\frac{1}{T}$
۲۵	۳/۹۸	۲۸۸/۵	۵/۶۸	۰/۰۰۳۳
۳۵	۶/۸۲	۲۵۷/۳	۵/۵۴	۰/۰۰۳۲
۴۵	۹/۷۵	۲۲۵/۴	۵/۴۳	۰/۰۰۳۲
۵۵	۱۳/۴۸	۱۸۱/۶	۵/۲۲	۰/۰۰۳
۶۵	۱۶/۴۸	۱۴۷/۸	۵/۰۳	۰/۰۰۲۹



نمودار ۴- نمودار وانت هوف برای استخراج پارامترهای ترمودینامیکی.

جدول 4- مقادیر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی جذب وانادیم بر جاذب نانو کامپوزیت CS/MgO

T(OC)	$\Delta G(Kj/mol)$	$\Delta H(Kj/mol)$	$\Delta S(Kj/K)$
۲۵	-۴/۰۳	-۲/۸۵	۰/۰۰۱۹
۳۵	-۴/۲۲		
۴۵	-۴/۲۹		
۵۵	-۴/۳۲		
۶۵	-۴/۴۱		

منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس دلالت بر خودبخودی بودن فرایند جذب دارد، در ادامه باید اشاره داشت که منفی بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش علامت گرماده بودن فرایند جذب است. مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرایند جذب جامد - محلول است. به عبارت دیگر مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در جاذب در فرایند جذب آلاینده نسبت به حالت اولیه پیش از فرایند جذب است که با توجه به این موضوع می‌توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی‌نظمی در ساختار جاذب در هنگام فرایند جذب اتفاق افتاده است.

- [12] Sh. Ghanbari Pakdehi, "Adsorptive removal of Al, Zn, Fe, Cr and Pb from hydrogen peroxide solution by IR-120 cation exchange resin, " Iranian journal of chemistry and chemical engineering , 35, 75-84, 2016.
- [13] C. Namasivayam, D. Sangeetha, "Removal and recovery of vanadium (v) by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon," Journal of the international adsorption society, 12, 103-117, 2006.
- [14] F. Mostafanejad<sup>1</sup>, N. Sajjadi<sup>1</sup>, R. Marandi, M. Zaeimdar, B. Majidi, "Study of the effect of different Physico-Chemical factors on the mechanism of Crystal Violet adsorption by carbon nanotubes and grapheme oxide and their recyclability, " Journal of nanomeghyas, 7, 122-133, 2021.
- journal of chemistry and chemical engineering, 29, 59-66, 2010.
- [5] M. Dehviri, M. H. Ehrampoush, M. T. Ghaneian, B. Jamshidi, M. Tabatabaee, "Adsorption kinetics and equilibrium studies of reactive red 198 dye by cuttlefish bone powder," Iranian journal of chemistry and chemical engineering , 36, 143-151, 2017.
- [6] J. Guzman, I. Sauced, R. Navarro, J. Revilla, E. Guibal, " Vanadium interactions with chitson: influence of polymer protonation and metal speciation," Langmuir, 18,1567-1573, 2002.
- [7] H. Modarress, L. Allafkari, "Adsorption of bovine serum albumin onto hydroxylapatite: theoretical modeling and measurements," Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 29, 125-133, 2010.
- [8] Sh. Ghanbari Pakdehi, M. Alipour, "Adsorption of Cr (III) and Mg (II) from hydrogen peroxide aqueous solution by amberlite IR-120 synthetic Rresin," Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 32, 49-55, 2013.
- [9] M. Ishaq, F. Javed, I. Amad, H. Ullah, F. Hadi, S. Sultan, "Adsorption of crystal violet dye from aqueous solutions onto low-cost untreated and NaOH treated almond shell," Iranian journal of chemistry and chemical engineering , 35, 97-106, 2016.
- [10] Ch. Chen, T. Cheng, Y. Shi, Y. Tian, "Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on fly ash based linde F (K) zeolite, " Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 33, 29-35, 2014.
- [11] Th. Matthews, S. Majoni, B. Nyoni, B. Naidoo, H. Chiririwa, "Adsorption of lead and copper by acarbon black and sodium bentonite composite material: study on adsorption isotherms and kinetics, " Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 38, 101-109, 2019.



# Thermo- kinetic investigation of vanadium adsorption from industrial wastewater using nano Composite of magnesium oxide/chitosan adsorbent

N. Farhami\*, M. Derakhshandeh

Department of chemistry, Faculty of chemical engineerig, Mahshahr branch, Islamic azad university, Mahshahr.

**Abstract:** The main objective of this study is Vanadium ion removal from industrial wastewater by Magnesium Oxide/chitosan nanocomposite and also, the investigation the optimal conditions of pH, agitation time, adsorbent dose and temperature. Morphology of Chitosan/ magnesium oxide nanocomposite and nanoparticle size and its distribution were studied by FTIR, XRD and FESEM, respectively. The adsorption studies performed in a batch system and the effect of various operating parameters such as solution pH (2-11), agitation time (15-300 min), adsorbent dose (1-6 mg/100ml) and initial concentration of Vanadium (5-30 ppm) was investigated. Freundlich isotherm ( $R^2=0.97$ ) displayed a better fitting model than Langmuir isotherm. The adsorption kinetics results showed that nanocomposite adsorption process was well-described by pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameters of adsorption process such as enthalpy, entropy and Gibbs free energy were also calculated that their values obtained 2.85 Kj/mol, 0.0019 Kj/mol.K and -4.03Kj/mol, respectively. The results of this study showed that Chitosan/ magnesium oxide nanocomposite is a suitable adsorbent for the adsorption of vanadium.

**Keywords:** adsorption, Chitosan, vanadium ion, nano composite magnesium Oxide.