

Removal of Manganese from Aqueous Phase Using *Padina sanctae crucis* Obtained from Persian Gulf

Mozhgan Keshtkar¹,
Sina Dobaradaran^{2,3,4},
Iraj Nabipour⁵,
Saeed Tajbakhsh⁶,
Farshid Soleimani¹,
Hossein Darabi⁷,
Hossein Ghaedi¹

¹ BSc in Environmental Health Engineering, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

² Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

³ Associate Professor, The Persian Gulf Marine Biotechnology Research Centre, The Persian Gulf Biomedical Sciences Research Institute, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

⁴ Associate Professor, Systems Environmental Health, Oil, Gas and Energy Research Center, The Persian Gulf Biomedical Sciences Research Institute, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

⁵ Professor, The Persian Gulf Tropical Medicine Research Center, The Persian Gulf Biomedical Sciences Research Institute, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

⁶ Associate Professor, Department of Microbiology and Parasitology, Faculty of Medicine, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran.

⁷ PhD Student, The Persian Gulf Tropical Medicine Research Center, The Persian Gulf Biomedical Sciences Research Institute, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

(Received October 4, 2014 Accepted December 13, 2015)

Abstract

Background and purpose: Adsorption is considered as one of the promising treatment methods for removal of heavy metals from aqueous solutions. The aim of this study was to determine the efficiency of *Padina sanctae crucis* in removal of manganese (Mn) from aqueous solutions.

Materials and methods: Biosorption was studied in a series of batch experiments at room temperature and the effects of experimental parameters such as biosorbent dose (0.1-10 g/L), contact time (3–120 min), pH (3, 5, 7, 8) and initial Mn concentration (0.5–100 mg/L) were studied.

Results: The highest removal biosorption of Mn was reached at 5 g/L biosorbent dose, 20 min contact time, and 20 mg/L initial Mn concentration (100% removal). Langmuir model was better fitted than Freundlich model that showed homogeneous biosorption surface and the possibility of monolayer biosorption of Mn by biosorbent. The biosorption kinetics was controlled by the pseudo-second order.

Conclusion: According to the results, *Padina sanctae crucis* could be used as an effective and low-cost biosorbent for Mn removal from aqueous solutions.

Keywords: biosorption, isotherm, biosorbent, Manganese, *Padina sanctae crucis*, Persian Gulf

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(135): 167-177 (Persian).

حذف منگنز از محیط های آبی توسط جلبک قهوه ای (*Padina sanctae crucis*) جمع آوری شده از سواحل خلیج فارس

مژگان کشتکار^۱
سینا دوبرادران^{۲،۳،۴}
ایرج نبی پور^۵
سعید تاج بخش^۶
فرشید سلیمانی^۱
حسین دارابی^۷
حسین قانلی^۱

چکیده

سابقه و هدف: جذب به عنوان یکی از موثرترین روش های تصفیه برای حذف فلزات سنگین در نظر گرفته شده است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی جلبک قهوه ای (*Padina sanctae crucis*) در جذب منگنز از محلول های آبی است. **مواد و روش ها:** آزمایشات در سیستم ناپیوسته و در دمای اتاق انجام شد و تاثیر پارامترهایی مانند محدوده زمان تماس (۱۲۰-۳ دقیقه)، غلظت اولیه منگنز (۱۰۰-۰/۵ میلی گرم بر لیتر)، pH (۸، ۷، ۵، ۳) و غلظت متفاوت بیوجاذب (۱۰-۰/۱ گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: بالاترین راندمان جذب زیستی منگنز در غلظت بیوجاذب ۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت اولیه منگنز برابر ۲۰ میلی گرم بر لیتر رخ می دهد (۱۰۰ درصد حذف). ایزوترم جذب نیز از مدل لانگمویر بهتر از فروندلیچ پیروی می کند که نشان دهنده سطح همگن جاذب و جذب تک لایه ای منگنز توسط بیوجاذب است. سینتیک جذب نیز توسط سینتیک شبه درجه دوم کنترل می شود.

استنتاج: بر طبق نتایج به دست آمده، می توان از جلبک *Padina sanctae crucis* به عنوان یک جاذب با راندمان مناسب و هزینه کم برای حذف منگنز از محلول های آبی استفاده کرد.

واژه های کلیدی: ایزوترم جذب، جذب زیستی، منگنز، *Padina sanctae crucis*، خلیج فارس

مقدمه

جمله فلزات سنگین است که معمولاً در آب های سطحی و زیرزمینی یافت شده و می تواند عامل آلودگی این منابع باشد. صنایعی نظیر کارخانه های تولید کننده باتری خشک، شیشه و سرامیک، رنگ سازی، کبریت سازی و مواد اولیه نقاشی به صورت پیرو لوسیت اصلاح

در دهه های اخیر یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی پیش روی بشر آلودگی آب بوده و از این رو توجه بسیاری از محققین و دانشمندان را به خود جلب کرده است. فلزات سنگین از جمله بزرگ ترین مشکلات زیست محیطی محسوب می شوند (۱) منگنز از

E-mail: sina_dobaradaran@yahoo.com

مؤلف مسئول: سینا دوبرادران - بوشهر: دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، دانشکده بهداشت

۱. کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۳. دانشیار، مرکز تحقیقات زیست فن آوری دریایی، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۴. دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط سیستمی (نفت)، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس (گاز و انرژی)، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۵. استاد، مرکز تحقیقات طب گرمسیری و عفونی خلیج فارس، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۶. دانشیار، گروه میکروبیولوژی و انگل شناسی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

۷. دانشجوی PhD، مرکز تحقیقات طب گرمسیری و عفونی خلیج فارس، پژوهشکده علوم زیست پزشکی خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

© تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۷/۱۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۹/۲۲

شده، تولید ورقه‌های گالوانیزه و پتروشیمی از جمله مهم‌ترین تولیدکنندگان منگنز هستند (۳،۲). منگنز به علت غیر قابل تجزیه بودن می‌تواند در بافت‌های زنده انباشته شود و با تجمع در سرتاسر زنجیره غذایی به سهولت در بدن انسان جذب می‌شود و با اثر بر دستگاه تنفسی و مغز باعث توهم، فراموشی و آسیب‌های عصبی می‌گردد. منگنز هم‌چنین می‌تواند باعث پارکینسون، انسداد جریان خون و برونشیت شود و در صورت تماس طولانی مدت احتمال از دست دادن توانایی جنسی در مردان را افزایش می‌دهد. از نشانه‌های مسمومیت به منگنز می‌توان به جنون حیوانی، کند ذهنی، سستی ماهیچه‌ها، سردرد و بیخوابی اشاره کرد (۵،۴). حد استاندارد منگنز در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی ۰/۵ میلی گرم بر لیتر و توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است (۷،۶). تاکنون روش‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است که متداول‌ترین آن‌ها عبارتند از: ترسیب شیمیایی، تبادل یون، فیلتراسیون، روش‌های الکتروشیمیایی، جذب سطحی با کربن فعال و اکسیداسیون (۳، ۱۰، ۸). اغلب این روش‌ها معایبی دارد که از آن جمله می‌توان به تولید مقادیر بالای لجن، وابستگی به pH، دشواری جداسازی و مواد شیمیایی مورد نیاز در روش ترسیب شیمیایی، حساسیت به ذرات، هزینه بهره برداری بالا، رسوبگیری فلزات و حذف تعداد کم‌تری از فلزات برای تبادل یون، هزینه بالای اقتصادی، پیچیدگی فرآیند و گرفتگی غشاء در روش فیلتراسیون، هزینه بالای سرمایه‌گذاری اولیه، زمان طولانی و رسوب‌گیری در روش الکتروشیمیایی، مصرف بالای انرژی در تهیه و احیاء روش جذب با کربن فعال و هزینه بالا، تولید لجن و مصرف بالای مواد شیمیایی در روش اکسیداسیون اشاره کرد (۱۱، ۱۲). به دلیل محدودیت‌های فنی و اقتصادی روش‌های فوق، نیاز به روش‌های جدید که بتوانند غلظت فلزات سنگین را با هزینه‌های کم به حد قابل قبول از نظر زیست محیطی

کاهش دهند، احساس می‌شود. جذب زیستی یک روش جایگزین است که با کمک مواد طبیعی مختلف مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و باقیمانده مواد کشاورزی از طریق ایجاد کمپلکس با فلزات، به دلیل وجود گروه‌های عاملی خاص منجر به جداسازی انواع فلزات از محیط‌های آبی می‌شود (۸، ۱۳، ۱۴). مکانیزم عمل جذب زیستی معمولاً مربوط به اتصال شیمیایی بین گروه‌های عاملی جاذب و یون‌های فلزی (جذب متابولیک) و یا واکنش تبادل یون بخاطر ظرفیت تبادل یونی بالای جاذب است (جذب فیزیکوشیمیایی). از مزایای مهم این روش کارایی بالا در حذف فلزات، قابلیت تولید مجدد جاذب، عدم تولید لجن، امکان بازیافت فلز و کم هزینه بودن فرایند، است (۲۶-۱۵). جلبک‌ها به دلیل وجود ترکیبات پلی ساکاریدی مانند آلژینات و کاراژینات در دیواره سلولی خود در مقایسه با سایر موجودات توانایی بالاتری در جذب بسیاری از فلزات دارند؛ به همین دلیل در سال‌های اخیر استفاده از جلبک‌ها بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است (۲۷). هدف این مطالعه بررسی میزان جذب زیستی فلز منگنز توسط جلبک *Padina sanctae cruces* از محلول‌های آبی بوده و تاثیر عواملی چون غلظت اولیه منگنز، غلظت بیوجاذب و زمان تماس بر میزان جذب زیستی نیز بررسی شده و در نهایت ایزوترم‌ها و سنتیک‌های جذب نیز محاسبه شده است.

مواد و روش‌ها

روش تهیه بیوجاذب

در این تحقیق از جلبک قهوه‌ای (*Padina sanctae cruces*) جمع‌آوری شده از سواحل خلیج فارس به عنوان بیوجاذب، برای جذب یون‌های منگنز استفاده شد. بیوجاذب پس از جمع‌آوری از سواحل خلیج فارس در استان بوشهر و انتقال به آزمایشگاه، به منظور جداسازی شن، ماسه و سایر ناخالصی‌ها ۳ بار با آب شهر و ۲ بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت در

فور قرار داده شد تا رطوبت حذف شود و در نهایت پس از خرد کردن با آسیاب، دانه‌بندی با استفاده از الک مش ۲۵، در اندازه ۰/۷۱ میلی‌متر صورت گرفت (۲۹،۲۸).

آزمایشات جذب

به منظور انجام آزمایشات، منگنز با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر با حل کردن سولفات منگنز (مرک) در آب دوبار تقطیر شده تهیه شد. سپس محلول منگنز در غلظت‌های ۵/۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. در هر مرحله از آزمایشات، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول منگنز با غلظت اولیه مشخص و با سرعت ۱۲۰۰ rpm اختلاط داده شد و تاثیر ۶ محدوده زمان تماس (۳ تا ۱۲۰ دقیقه) و ۷ غلظت متفاوت بیوجاذب (۰/۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر) در سیستم ناپیوسته و در دمای اتاق تحت شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهایی منگنز نیز با استفاده از دستگاه اتمیک ابزیشن (AA240 Varian) در طول موج ۲۱۷ nm اندازه گیری شد. سپس ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ و سنتیک‌های جذب شبه درجه اول و درجه دوم بر مبنای شرایط بهینه محاسبه گردید. به منظور محاسبه ظرفیت جذب و کارایی حذف نیز از روابط زیر استفاده شد (۳۰).

$$q_t = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$\text{کارایی حذف (درصد)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این معادلات: q_t ظرفیت جذب (mg/g)، C_i غلظت اولیه منگنز (mg/l)، C_e غلظت منگنز در زمان t ، C غلظت باقی مانده پس از فرایند جذب (mg/L)، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب (g) است.

آزمایشات ایزوترم جذب منگنز

به منظور توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها و بیوجاذب و هم چنین بهینه سازی مصرف بیوجاذب از ایزوترم جذب استفاده می‌شود. آزمایش‌های ایزوترم برای تعیین حداکثر ظرفیت جذب و انتخاب بهترین مدل تعادلی، در pH خنثی، غلظت اولیه منگنز ۲۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت بیوجاذب ۰/۱ تا ۱۰ گرم در لیتر انجام شد.

آزمایشات سینتیک جذب منگنز

سینتیک جذب یکی از مطالعات مهم فرایند جذب است که به خواص فیزیکی و شیمیایی بیوجاذب بستگی دارد و مکانیسم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۲۶). آزمایش‌های سینتیک در pH خنثی، غلظت بیوجاذب ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه منگنز ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۳ تا ۱۲۰ دقیقه در سیستم ناپیوسته و در دمای اتاق انجام شد.

مشخصات بیوجاذب

برای تعیین گروه‌های عاملی دخیل در جذب منگنز از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر مادون قرمز مدل FT-IR, model Spectrum RXI استفاده شد. برای انجام این آزمایش از ترکیب KBr در دامنه ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} استفاده شد.

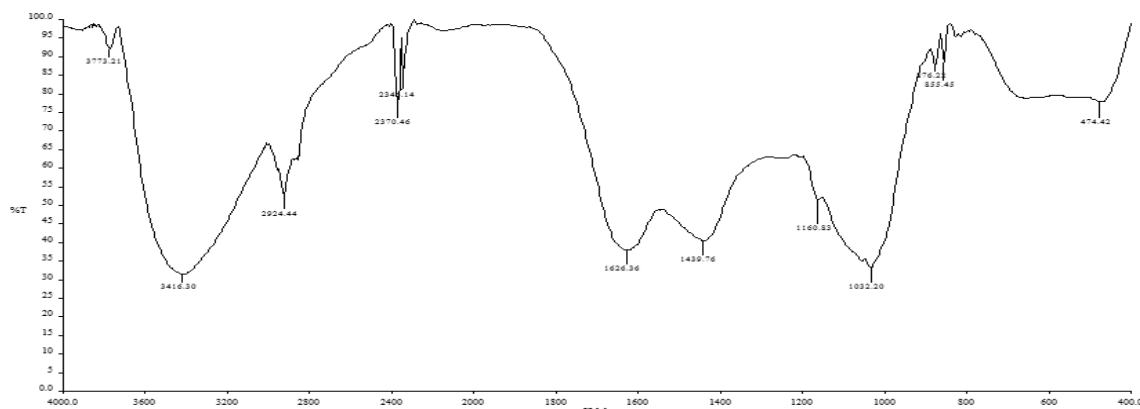
یافته‌ها

مشخصات بیوجاذب

در این مطالعه از FTIR برای تجزیه و تحلیل گروه‌های عاملی در سطح جلبک *Padina sanctae* cruces استفاده شد. همان‌طور که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، ارتعاش کشسانی OH و NH در $3416/3 \text{ cm}^{-1}$ و $2922/88 \text{ cm}^{-1}$ و کربونیل آمید (C=O) در $1627/07 \text{ cm}^{-1}$ مشخص است.

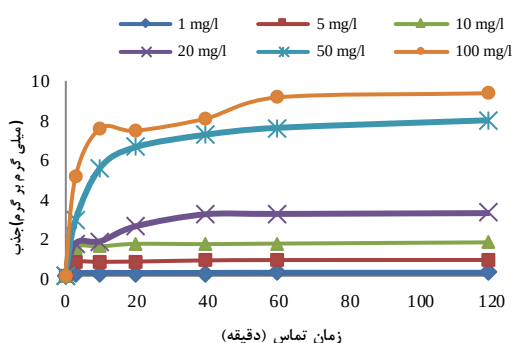
تعیین pH بهینه جذب

تاثیر pH بر راندمان جذب منگنز در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۳ به ۸، ابتدا راندمان جذب منگنز افزایش یافته به طوری که در pH ۷، راندمان جذب به بالاترین مقدار یعنی ۹۸ درصد رسید و با افزایش pH از ۷ به ۸، راندمان جذب کاهش یافت. بنابراین pH خنثی به عنوان pH بهینه جهت انجام آزمایشات در نظر گرفته شد.

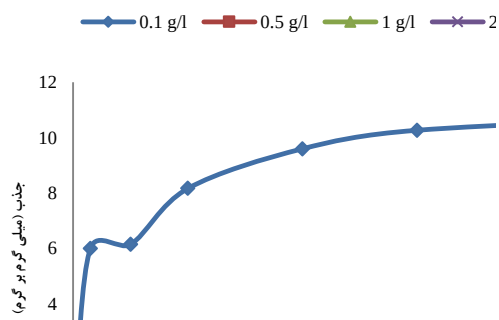


نمودار شماره ۱: طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به جلبک *Padina sanctae cruces*

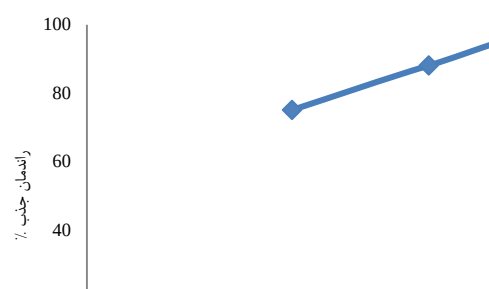
نشان داد که با افزایش دوز بیوجاذب میزان جذب یون منگنز در واحد جرم بیوجاذب کاهش و درصد حذف افزایش می یابد.



نمودار شماره ۳: تاثیر غلظت اولیه منگنز بر کارایی حذف جلبک *Padina sanctae cruces* در حذف منگنز (دوز بیوجاذب: ۱ گرم در لیتر، pH: ۷)



نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت بیوجاذب بر کارایی حذف جلبک *Padina sanctae cruces* در حذف منگنز (غلظت اولیه منگنز: ۲۰ میلی گرم در لیتر، pH: ۷)



نمودار شماره ۲: تاثیر pH بر میزان جذب و کارایی حذف منگنز بوسیله جلبک *Padina sanctae cruces* (دوز بیوجاذب: ۱ گرم در لیتر، غلظت اولیه منگنز: ۲۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس: ۲۰ دقیقه)

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه منگنز

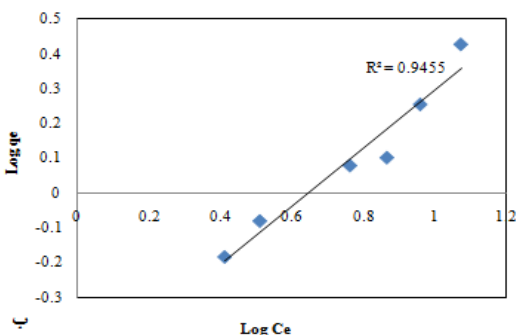
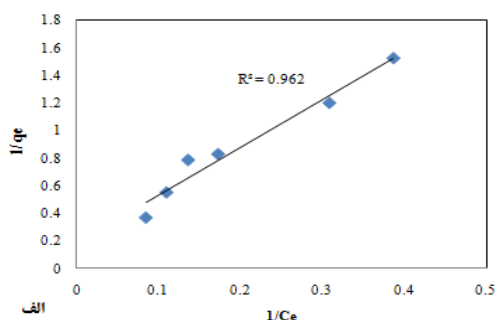
اثر غلظت اولیه منگنز بر میزان جذب توسط جلبک *Padina sanctae cruces* در ۷ غلظت مختلف (۵-۱۰۰) میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه منگنز ظرفیت جذب افزایش می یابد.

بر اساس نتایج به دست آمده، زمان تعادل به غلظت اولیه منگنز بستگی دارد و با افزایش غلظت اولیه منگنز زمان به تعادل رسیدن نیز طولانی تر می شود به طوری که در غلظت های پایین پس از ۱۰ دقیقه و در غلظت های بالاتر پس از ۶۰ دقیقه تعادل رخ می دهد.

تأثیر دوز بیوجاذب

نتایج حاصل از بررسی دوز بیوجاذب بر راندمان حذف منگنز در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. نتایج

افزایش می یابد (۳۱). نتایج به دست آمده در این مرحله در جدول شماره ۱ و نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. براساس نتایج به دست آمده الگوی جذب منگنز با مدل لانگمویر انطباق بیش تری دارد.



نمودار شماره ۵: ایزوترم جذب منگنز بر اساس مدل لانگمویر (الف) و مدل فروندلیچ (ب)

جدول شماره ۱: ضرایب همبستگی و ثابت های ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ

مقادیر	پارامتر	ایزوترم
۰/۲۸۸۹	K_f (mg/g)	فروندلیچ
۰/۸۳۶۳	$1/n$	
۰/۹۴۵۵	R^2	
۰/۰۵۶	b (L/mg)	لانگمویر
۰/۴۶۹	R_L	
۵/۱۵۴	q_m (mg/g)	
۰/۹۶۲	R^2	

سینتیک جذب

معادلات سینتیک جذب به منظور بررسی مکانیزم کنترل کننده فرایند مانند انتشار، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون مولکولی و جذب شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. در سینتیک شبه درجه اول عامل کنترل کننده جذب و نفوذ در لایه مرزی می باشد و مقدار تغییرات جذب با گذشت زمان، متناسب با تعداد

به منظور تعیین ظرفیت و مکانیسم جذب، از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل لانگمویر مربوط به جذب تک لایه ای می باشد و در آن سطح جاذب دارای مکان های جذب با انرژی مساوی است که هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می شود. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می شود (۳۱):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (3)$$

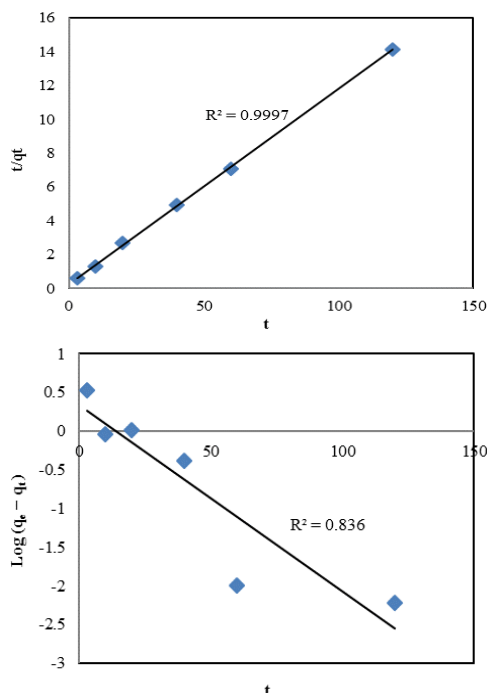
که در آن q_e مقدار منگنز جذب شده در واحد جرم بیوجاذب بر حسب q_{max} (mg/g)، حداکثر ظرفیت جذب یون های منگنز بر حسب C_e (mg/g)، غلظت تعادلی یون های منگنز b و ثابت تعادلی جذب لانگمویر (l/mg) است. مهم ترین پارامتر معادله لانگمویر که نوع فرایند جذب را نشان می دهد، یک ثابت بدون بعد به نام R_L است که با رابطه ۴ محاسبه می شود. چنانچه R_L برابر صفر شود، بیانگر جذب برگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ بیانگر جذب مطلوب، $R_L = 1$ بیانگر جذب خطی و $R_L > 1$ بیانگر جذب نامطلوب است (۳۲).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (4)$$

ایزوترم فروندلیچ بیانگر جذب چند لایه و سطوح ناهمگن است و شکل خطی آن به صورت معادله ۵ بیان می شود (۳۳).

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_f) + 1/n \text{Log} C_e \quad (5)$$

که q_e مقدار یون های منگنز جذب شده در واحد جرم بیوجاذب بر حسب C_e (mg/g) و غلظت تعادلی یون های منگنز بر حسب K_f و n نیز ثابت های مدل فروندلیچ هستند؛ K_f مقدار جذب منگنز به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح جاذب است؛ اگر $0 < 1/n < 1$ باشد بیانگر ناهمگن بودن سطح است و هر چه مقدار $1/n$ به صفر نزدیک تر شود، ناهمگنی سطح



نمودار شماره ۶: سینتیک واکنش شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) منگنز

بحث

بر اساس نتایج به دست آمده، میزان جذب منگنز توسط جلبک *Padina sanctae cruces* تحت تاثیر تغییرات pH است و با افزایش pH از ۳ تا ۷، درصد حذف افزایش یافته و سپس افزایش میزان pH تا ۸ باعث کاهش درصد حذف می شود. پایین بودن میزان جذب منگنز در pH های اسیدی به علت رقابت بین یون های منگنز با یون های هیدروژن برای تصرف مکان های جذب در سطح جاذب است و در pH های بالا نیز به دلیل آزاد شدن یون هیدروکسید، منگنز رسوب کرده و قابلیت جذب منگنز کاهش می یابد (۳۵).

مطالعه Motsi و همکارانش در سال ۲۰۰۹ بر حذف Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} با زئولیت طبیعی و مطالعه صدفی و همکارانش در سال ۱۳۹۱ بر حذف منگنز و مس توسط باکتری باسیلوس تورنجینسیس نشان داد که با افزایش pH میزان فلزات جذب شده افزایش می یابد (۳۶). در مطالعه دیگری که Lan Ma و همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر حذف منگنز با نانو ذرات

سایت های اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی معادله شبه درجه اول به صورت معادله ۶ ارائه می شود (۳۴).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_2}{2.303} t \quad (6)$$

در سینتیک شبه درجه دوم جذب شیمیایی کنترل کننده فرایند جذب است و سرعت اشغال سایت های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت های اشغال نشده است. معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت معادله ۷ بیان می شود.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (7)$$

در سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم K_1 و K_2 ضرایب ثابت سینتیک (1/min)، $q_{e \text{ cal}}$ ظرفیت جذب در حالت تعادل محاسبه شده (mg/g) و $q_{e \text{ exp}}$ ظرفیت جذب در حالت تعادل حاصل از نتایج تجربی هستند. نتایج به دست آمده از سینتیک شبه درجه اول و دوم در نمودار شماره ۶ و پارامترهای آنها در جدول شماره ۲ آمده است. همان طور که مشاهده می شود ضریب همبستگی معادله حاصل از مدل شبه درجه اول کم بوده و بین $q_{e \text{ cal}}$ و $q_{e \text{ exp}}$ اختلاف زیادی وجود دارد. بنابراین، سینتیک شبه درجه اول مدل مناسبی برای جذب منگنز با جلبک *Padina sanctae cruces* نیست. از سوی دیگر، بررسی نتایج با معادله شبه درجه دوم نشان دهنده ضریب همبستگی بالا و اختلاف بسیار کم بین $q_{e \text{ cal}}$ و $q_{e \text{ exp}}$ است که بیانگر پیروی فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم می باشد (۳۰).

جدول شماره ۳: پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم جذب منگنز

مقادیر	پارامتر	سینتیک جذب
۰/۰۵۱	K_1 (1/min)	شبه درجه اول
۸/۴۹	$q_{e \text{ exp}}$	
۲/۱۵۸	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	
۰/۸۳۶	R^2	
۰/۰۵۲۹	K_2 (1/min)	شبه درجه دوم
۸/۴۹	$q_{e \text{ exp}}$	
۸/۶۵	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	
۰/۹۹۹۷	R^2	

Pleurotus ostreatus انجام دادند، مشاهده کردند که با افزایش pH از ۲ تا ۴، ظرفیت جذب با سرعت زیادی افزایش می‌یابد ولی از pH ۴ تا ۷ میزان افزایش ظرفیت جذب ناچیز خواهد بود (۳۷). نتایج مطالعه شامحمدی و اصفهانی در سال ۱۳۹۰ بر حذف منگنز با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولایت نشان داد که با افزایش pH از ۳ تا ۵ ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و سپس افزایش pH تا ۸ موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود (۳۸). با افزایش غلظت اولیه منگنز، میزان منگنز جذب شده در واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد. این افزایش جذب در غلظت‌های بالاتر به علت افزایش نیروی انتقال جرم است که باعث غلبه بر نیروی مقاومت‌کننده در برابر جذب می‌شود و نیروی رانشی قابل توجهی جهت انتقال یون‌های آلانده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب ایجاد می‌کند و باعث افزایش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌شود (۳۹).

Lan Ma و همکارانش در سال ۲۰۱۳ مطالعه‌ای بر روی حذف منگنز با نانو ذرات Pleurotus ostreatus انجام دادند و مشاهده کردند با افزایش غلظت اولیه منگنز از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب نیز بیش از ۹۰ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد (۳۷). در مطالعه دیگری که Ozdemir و همکاران در سال ۲۰۰۹ بر روی حذف منگنز با کمک باکتری‌های گرما دوست انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت منگنز از ۱۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۲/۵ به ۲۰ میلی گرم بر گرم افزایش می‌یابد (۴۰). هم‌چنین در سال ۲۰۱۱ Adeogun و همکارانش با چوب ذرت و Pseudomonas sp. و همکارانش با نتایج مشابه این مطالعه گزارش کردند (۴۱، ۱۱). نتایج حاصل از بررسی اثر دوز جاذب، نشان‌دهنده کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب بود. این روند کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب، به دلیل تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جذب است. در حقیقت با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی

که می‌توانند در عمل جذب شرکت کنند به دلیل محدود بودن یون‌های منگنز به صورت آزاد باقی خواهند ماند (۴۲، ۴۳).

مطالعات Li و همکارانش بر حذف منگنز با Fallen Firmiana simplex L نشان داد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۲۰ گرم بر لیتر میزان جذب از ۹۹/۵ به ۵ میلی گرم بر گرم کاهش می‌یابد (۴۴). در مقابل مطالعه Üçer و همکارانش در حذف منگنز با tannic acid افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت جاذب را نشان داد (۴۵). ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب از مهم‌ترین پارامترهای مطالعات جذب آلانده‌ها توسط جاذب‌های مختلف هستند. نتایج حاصل از ایزوترم جذب نشان می‌دهد که جذب منگنز از مدل لانگمویر ($R^2 = ۰/۹۶۲$) پیروی می‌کند. اغلب مدل‌های سینتیکی مورد استفاده برای جذب، مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند. سینتیک جذب منگنز بر روی جلبک Padina sanctae cruces به وسیله مدل جذب شبه درجه دوم بهتر توصیف شد، به‌طوری که ضریب همبستگی مدل درجه دوم بیش‌تر از درجه اول بود و میزان ظرفیت جذب $Q_{e\ exp}$ به دست آمده از مطالعات تجربی با $Q_{e\ cal}$ محاسبه شده، در مدل درجه دو تطابق بیش‌تری داشتند. تطابق نتایج با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب منگنز با جلبک Padina sanctae cruces از نوع جذب قابل کنترل توسط جذب شیمیایی است (۳۴). میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، غلظت بیوجاذب، غلظت اولیه منگنز و pH بستگی دارد. بیش‌ترین ظرفیت جذب برابر ۳۵/۹۱ میلی گرم بر گرم و بالاترین راندمان حذف در غلظت بیوجاذب ۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت اولیه منگنز برابر ۲۰ میلی گرم بر لیتر رخ می‌دهد (۱۰۰ درصد حذف). بنابراین نتایج نشان داد که جلبک Padina sanctae cruces به عنوان یک جاذب ارزان قیمت، قابل دسترس و زیست تخریب پذیر می‌تواند برای کاهش منگنز از فاضلاب‌ها و آب‌های

سپاسگزاری

از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بوشهر به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی کمال تشکر و قدردانی می‌شود.

سطحی مورد استفاده قرار گیرد و قادر است منگنز را تا حد استاندارد آب آشامیدنی کاهش دهد.

References

1. Shukla SR, Pai RS. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresour Technol* 2005; 96(13): 1430-1438.
2. Meena AK, Mishra GK, Rai PK, Raiagopal C, Nagar PN. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using carbon aerogel as an adsorbent. *J Hazard Mater* 2005; 122(1-2): 161-170.
3. Vijayaraghavan K, Yun YS. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol Adv* 2008; 26(3): 266-291.
4. Mohan S, Sreelakshmi G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *J Hazard Mater* 2008; 153(1-2): 75-82.
5. Wong KK, Lee CK, Low KS, Haron MJ. Removal of Cu (II) and Pb(II) by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere* 2003; 50(1): 23-28.
6. Standard methods for the examination of water and wastewater, 3500 mn. American Public Health Association. 2005.
7. Taffarel SR, Rubio J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* 2009; 22(4): 336-343.
8. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresour Technol* 2008; 99(14): 6017-6027.
9. Kshama A, Varsha K. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171(3): 1234-1245.
10. Ahmady-Asbchin S, Andres Y, Gerente C, Le Cloirec PL. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresour Technol* 2008; 99(14): 6150-6155.
11. Gialamoudis D, Mitrakas M, Liakopoulou-Kyriakides M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Mn(II) from aqueous solution by *seudomonas* sp., *Staphylococcus xylosus* and *Blakeslea trispora* cells. *J Hazard Mater* 2010; 182(1-3): 672-680.
12. Wang L K, Tay JH, Tay STL, Hung YT. *Handbook of Environmental Bioengineering*, Springer Science&Business Media 2010; 11: 375-399.
13. Demirbas A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. *J Hazard Mater* 2004; 109(1-3): 221-226.
14. Zazouli MA, Yazdani Cherati J, Balarak B, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola (*Brassica Napus*). *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
15. Herrero R, Cordero B, Lodeiro P, Rey-Castro C, Sastre de Vicente ME. Interactions of

- cadmium (II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry* 2006; 99(1-4): 106-116.
16. Dobaradaran S, Nabipour I, Mahvi AH, Keshtkar M, Elmi F, Amanollahzade F, et al. Fluoride removal from aqueous solutions using shrimp shell waste as a cheap biosorbent. *Research Report Fluoride* 2014; 47(3): 253-7.
 17. Dobaradaran S, Kakuee M, Pazira AR, Keshtkar M, Khorsand M. Fluoride removal from aqueous solutions using *Moringa oleifera* seed ash as an environmental friendly and cheap biosorbent. *Fresenius Environmental Bulletin* 2015; 24(4): 1269-1274.
 18. Zazouli MA, Mahvi AH, Dobaradaran S, Barafrashtehpour M, Mahdavi Y, Balarak D. Adsorption of fluoride from aqueous solution by modified *Azolla Filiculoides*. *Research Report Fluoride* 2014; 47(4): 349-358.
 19. Zazouli MA, Safarpour M, Dobaradaran S, Veisi F. Modeling of nitrate removal from aqueous solution by Fe-Doped TiO_2 under uv and solar irradiation using response surface methodology. *Global NEST Journal* 2015; 17(2): 379-388.
 20. Shams M, Qasemi M, Dobaradaran S, Mahvi AH. Evaluation of waste aluminum filing in removal of fluoride from aqueous solution. *Fresenius Environmental Bulletin* 2013; 22(9): 2604-2609.
 21. Shams M, Nabipour I, Dobaradaran S, Ramavandi B, Qasemi M, Afsharnia M. An environmental friendly and cheap adsorbent (municipal solid waste compost ash) with high efficiency in removal of phosphorus from aqueous solution. *Fresenius Environmental Bulletin* 2013; 22 (3).
 22. Rahmani Boldagi M, Mahvi AH, Dobaradaran S, Hosseini SS. Evaluating the effectiveness of a hybrid sorbent in removing fluoride from water. *International Journal of Environment & Technology* 2009; 6(4): 629-632.
 23. Mahvi AH, Rahmani Boldaji M, Dobaradaran S. Evaluating the Performance of Iron Nano-particle Resin in Removing Fluoride from Water. *Water and Wastewater journal* (In Persian) 2011; 21(4)(76): 33-37.
 24. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
 25. Zazouli MA, Yousefi ZA, Taghavi M, Akbari-adergani B, Yazdani Cherati J. Cadmium Removal from Aqueous Solutions using L-cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(98): 37-47 (Persian).
 26. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified *Lemna Minor*: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(109): 195-204 (Persian).
 27. Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res* 2003; 37(18): 4311-4330.
 28. Sikaily A El, Khaled A, Nemr A El, Abdelwahab O. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. *Chemistry and Ecology* 2006; 22(2): 149-157.
 29. Abdelwahab O, Nemr A El, Sikaily A El, Khaled A. Biosorption of Direct Yellow 12 from aqueous solution by marine green algae *Ulva Lactuca*. *Chemistry and Ecology* 2006; 22(4): 253-266.
 30. Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and

- desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 164(2-3): 473-482.
31. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am Chem Soc* 1917; 38(9): 1848-1906.
 32. Hameed BH, El-Khaiary MI. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *J Hazard Mater* 2008; 155(3): 601-609.
 33. Freundlich HMF. Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift For Physikalische Chemie* 1096; 57(A): 385-470.
 34. Patel R, Suresh S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresour Technol* 2008; 99(1): 51-58.
 35. Gerçel Ö, Gerçel HF. Adsorption of lead ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*. *Chemical Engineering Journal* 2007; 132(1-3): 289-297.
 36. Motsi T, Rowson NA, Simmons M. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 92(1): 2009: 42-48.
 37. Ma L, Peng Y, Wu B, Lei D, Xu H. *Pleurotus ostreatus* nanoparticles as a new nano-biosorbent for removal of Mn(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2013; 225: 59-67.
 38. Shamohammadi S, Isfahani A. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions. *Water and Wastewater* 2011; 23(1): 66-75 (Persian).
 39. Benaissa H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2006; 132(2-3): 189-195.
 40. Ozdemira S, Kilinc E, Poli A, Nicolaus B, Guven K. Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii* sub.sp. decanicus and *Geobacillus thermoleovorans* sub.sp. stromboliensis: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 2009; 152(1): 195-206.
 41. Adegun AI, Ofudje AE, Idowu M, Kareem SO. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the biosorption of Mn ions from aqueous solution by raw and acid-treated corncob biomass. *Bio Resources* 2011; 6(4): 4117-4134.
 42. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* 2008; 39(3): 521-530.
 43. Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006; 194(1-3): 259-267.
 44. Li Z, Imaizumi S, Katsumi T, Inui T, Tang X, Tang Q. Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. *J Hazard Mater* 2010; 177(1-3): 501-507.
 45. Üçer A, Uyanik A, Aygün ŞF. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and Purification Technology* 2006; 47(3): 113-118.