

## جذب یون‌های منگنز (II) از آب آشامیدنی با استفاده از مخلوط جاذب‌های طبیعی

الهه تجری<sup>۱</sup>، نرگس صمدانی لنگرودی<sup>۲\*</sup> و مهناز خلفی<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
- ۲- استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
- ۳- استادیار آمار، گروه آمار، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۵، بازنگری: آبان ۱۳۹۵، پذیرش: آذر ۱۳۹۵

**چکیده:** در پژوهش حاضر، جذب سطحی یون‌های منگنز (II) به‌عنوان آلاینده زیست‌محیطی از محلول‌های آبی مطالعه شده است. برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی از مخلوط دو جاذب طبیعی سبوس گندم و پوست هسته ازگیل ژاپنی استفاده شده است. بهترین نسبت اختلاط برای جذب سطحی، نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ سبوس گندم به پوست هسته ازگیل ژاپنی تعیین شده است. در این پژوهش عامل‌های مؤثر بر جذب سطحی شامل مقدار جاذب، pH، زمان تماس و دما بررسی شده است. مقادیر بهینه عامل‌ها به ترتیب ۱ گرم، ۶٫۵، ۱۸۰ دقیقه و ۲۹۳٫۱۵ کلوین به‌دست آمدند. جذب منگنز از مدل تمکین با ضریب همبستگی ۱ پیروی می‌کند. عامل‌های ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) محاسبه شده‌اند. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، طیف FT-IR نمونه‌ها مورد بررسی گرفته است. ریخت‌شناسی سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شده است.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، جذب سطحی، ازگیل ژاپنی، سبوس گندم

### مقدمه

برونشیت، عدم توانایی جنسی در مردان، جنون حیوانی، کندذهنی، سستی ماهیچه‌ها، سردرد و بی‌خوابی از دیگر بیماری‌های ناشی از مصرف بیش‌ازحد مجاز منگنز است. بنابراین، حذف فلزات سنگین از فاضلاب پیش از ورود به شبکه فاضلاب یا آب‌های محیط‌زیست، ضروری است [۲]. معمول‌ترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین شامل فرایندهای الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی [۳]، اسمز معکوس [۴] و تبادل یون [۵] است. این‌گونه فرایندها به علت هزینه به نسبت بالا، عدم حذف کامل فلزات و همچنین، دفع مواد زائد ناشی از آن‌ها، محدودیت‌های خاص خود را دارند. فرایند جذب سطحی یکی دیگر از روش‌های حذف مواد مضر

امروزه مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی ناشی از فلزات سنگین که با صنعتی شدن جوامع و ورود فاضلاب‌های صنعتی به محیط ایجاد شده است، از مهم‌ترین مشکلات پیش روی بشر است. این فلزات به‌شدت سمی بوده و حتی در غلظت‌های کم در زنجیره غذایی و در بدن موجودات زنده تجمع پیدا می‌کنند [۱]. در این میان، فلز منگنز (II) که طبق سازمان جهانی بهداشت (W.H.O) غلظت مجاز آن در آب ۰٫۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است، بر دستگاه تنفس و مغز اثر سوء داشته و موجب تومور، فراموشی و آسیب‌های مغزی می‌شود. پارکینسون، انسداد رگ‌های قلب،

جذب سطحی باشند. در این راستا، در این پژوهش، استفاده از دو نوع از ضایعات کشاورزی شامل سیوس گندم (W) و پوست هسته ازگیل<sup>۲</sup> ژاپنی (M) به صورت مخلوط به عنوان جاذب برای حذف منگنز (II) از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

### بخش تجربی

#### آماده‌سازی جاذب

برای آماده‌سازی محلول‌های منگنز (II)، از نمک منگنز (II) نیترات استفاده شد. سیوس گندم و پوست هسته ازگیل ژاپنی با آب مقطر شسته شده و سپس در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. سپس با آسیاب به طور کامل خرد شده و پس از عبور از الک استاندارد با مش ۶۰ (ASTM) مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار استفاده شد.

#### آزمایش‌های جذب سطحی

به منظور تعیین بهترین نسبت اختلاط با حداکثر جذب، ابتدا ۲٫۵ گرم سیوس گندم به محلول ۱۰ mg I<sup>-1</sup> منگنز (II) با pH برابر با ۶٫۵ افزوده و برای مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. سپس درصد و ظرفیت جذب محاسبه شد. همین آزمایش برای پوست هسته ازگیل نیز انجام شد. سپس مخلوط دوتایی از جاذب‌ها با نسبت‌های وزنی ۲۰:۸۰، ۳۰:۷۰، ۵۰:۵۰، ۷۰:۳۰، ۸۰:۲۰ مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت و بهترین نسبت با حداکثر درصد جذب، مشخص شد. برای تعیین وزن بهینه جاذب، محلول‌هایی با غلظت ۱۰ mg I<sup>-1</sup> آماده شدند. به هر محلول مقدار ۰٫۱ تا ۲٫۵ گرم جاذب با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ سیوس گندم به پوست هسته ازگیل ژاپنی افزوده شد و محلول‌ها به مدت ۴ ساعت هم‌زده شدند. برای تعیین مقدار pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۱ mg I<sup>-1</sup> آماده شدند. به هر کدام از محلول‌ها ۱ گرم جاذب افزوده شد. pH هر محلول در گستره ۳ تا ۸ تنظیم و مخلوط به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. برای تعیین زمان تماس بهینه، محلول‌هایی با غلظت

است. جذب سطحی فرایند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. این روش به دلیل مصرف انرژی کم، بازده بالا و هزینه عملیاتی پایین در مقایسه با روش‌های دیگر مورد توجه است. کربن فعال از مؤثرترین جاذب‌هاست. اما با توجه به بالا بودن هزینه‌های مربوط به تهیه و احیا کربن فعال [۶] در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس مانند خزه [۷]، پوست موز [۸] و لجن فعال [۹] مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. برای جذب سطحی منگنز از جاذب‌های متفاوتی استفاده شده است. برای مثال، افزایش درصد جذب منگنز با افزایش مقدار جاذب و pH (تا حدود ۵) در پژوهش‌های وو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ [۹]، pH (تا حدود ۷٫۵) در پژوهش‌های وانگ و همکارانش [۱۰] و pH (تا حدود ۶) در پژوهش‌های مورنو-پیراجان و همکارانش [۱۱] مشاهده شده است. برای مثال، وو و همکارانش [۹] نشان دادند که برای غلظت ۵۰ mg I<sup>-1</sup> منگنز، بیشینه درصد جذب با مقدار ۰٫۱ گرم جاذب لجن فعال هوازی، در pH برابر با ۵٫۵ و ۴۵٪ و با جاذب لجن فعال غیر هوازی، ۴۰٪ است که در مدت ۶ ساعت اتفاق می‌افتد. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب در پژوهش‌های ما و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۱۲] مشاهده شده است. ما و همکارانش [۱۲] نشان دادند که برای غلظت ۲۰۰ mg I<sup>-1</sup> منگنز، با ۰٫۵ گرم (دوز ۱۰ g I<sup>-1</sup>) از نوعی قارچ به عنوان جاذب، مقدار یون فلزی موجود در محلول به حداقل رسیده و به همین دلیل با افزایش مقدار جاذب دیگر تغییری در ظرفیت جذب مشاهده نمی‌شود. بر اساس نتیجه‌های آزمایشگاهی، مشاهده شده است که بعضی از این مواد به عنوان جاذب، دارای نقاط قوت و برخی دیگر نقایص و کمبودهایی دارند. بدین ترتیب، به نظر می‌رسد که یکی از روش‌های بهبود خواص این جاذب‌ها استفاده از مخلوطی از دو یا چندین نوع واکنشگر با ویژگی‌های متفاوت و مکمل است. موادی با بافت‌های چوبی سخت‌تر در کنار مواد با بافت‌های پارانشیمی و نرم‌تر با مقادیر متفاوتی از لیگنین و سلولز ضمن دارا بودن گروه‌های عاملی متفاوت و منافذی در ساختار می‌توانند جایگاه‌های فعالی برای

1. Wheat bran

2. Japanese medlar core shell

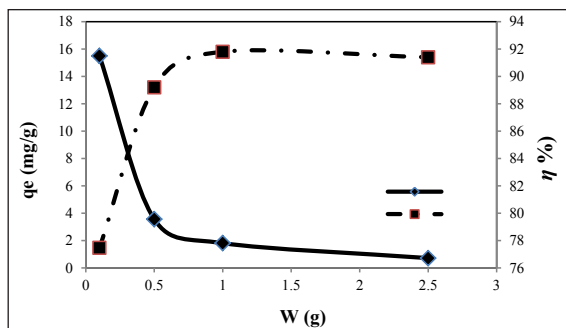
در شکل‌های ۲ تا ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از تأثیر تغییر عامل‌های متفاوت بر ظرفیت و درصد جذب که با ثابت نگه‌داشتن تمام عامل‌ها و تغییر یک عامل در هر مرحله انجام شده، نشان داده شده است.

#### بررسی اثر وزن جاذب

در شکل ۲، اثر وزن جاذب روی ظرفیت و درصد جذب منگنز نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۱ تا ۱ گرم، ظرفیت جذب کاهش یافته و درصد جذب افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که به ازای ۱ گرم جاذب، درصد جذب به مقدار تعادلی ۹۲ درصد می‌رسد. با افزایش بیشتر جاذب از ۱ تا ۲٫۵ گرم تغییر چندانی در ظرفیت و درصد جذب منگنز مشاهده نشده است. بنابراین، وزن بهینه جاذب ۱ گرم انتخاب شد. افزایش درصد جذب منگنز با افزایش مقدار جاذب، در نتیجه افزایش تعداد جایگاه‌های جذب قابل‌دسترس برای منگنز است. اما با افزایش مقدار جاذب، به علت غیراشباع ماندن برخی از جایگاه‌های فعال در فرایند جذب که ناشی از هم‌پوشانی جایگاه‌ها و انسداد متقابل آن‌هاست، ظرفیت جذب کاهش یافته است. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی اثر وزن جاذب در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی اثر وزن جاذب

V=200 ml				
۲٫۰	۱٫۰	۰٫۵	۰٫۱	W (g)
۹۱٫۰۰	۹۲٫۰۰	۸۹٫۲۰	۷۷٫۴۷	$\eta$ (%)
۰٫۷۲	۱٫۸۱	۳٫۵۶	۱۵٫۴۹	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )



شکل ۲ اثر وزن جاذب بر (۱) ظرفیت و (۲) درصد جذب منگنز

(غلظت اولیه جذب شونده:  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ، دما:  $293/15 \text{ K}$ ، زمان تماس: ۲۴۰ دقیقه

و  $\text{pH} = 6.5$ )

$10 \text{ mg l}^{-1}$  که بهترین جذب را نشان داد، آماده شدند. به هر محلول مقدار ۱ گرم جاذب افزوده شد. در زمان‌های تماس متفاوت از ۵ دقیقه تا ۴ ساعت، محلول موردنظر پس از صاف شدن، برای تعیین غلظت تعادلی جذب شونده با دستگاه جذب اتمی، تجزیه عنصری شد. مقدار درصد جذب فلز،  $\eta(\%)$ ، از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

ظرفیت جاذب برای جذب شونده به ازای واحد وزن جاذب  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) که به آن ظرفیت جذب می‌گویند، از رابطه زیر به دست آمد:

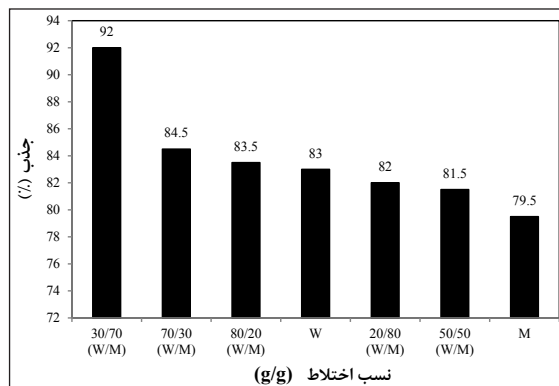
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

در معادله‌های ۱ و ۲،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی در محلول ( $\text{mg l}^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی یون فلزی در محلول ( $\text{mg l}^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول (l) و  $W$  وزن جاذب (g) است [۹].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### تعیین بهترین نسبت اختلاط

شکل ۱، نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی نسبت اختلاط دو جاذب را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ سیوس گندم به پوست هسته ازگیل ژاپنی بالاترین جذب با مقدار ۹۲ درصد را نشان داده است.

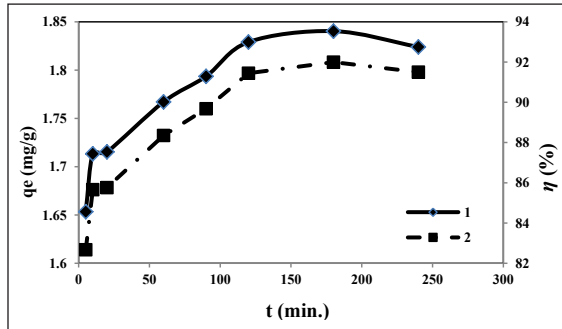


شکل ۱ اثر نسبت اختلاط دو جاذب روی درصد جذب

### بررسی اثر pH

این عامل بیشتر زمانی مطرح است که جذب شونده به صورت یونی باشد. سطح جذب، کاتیون‌ها را در pH بالاتر و در حضور یون‌های  $\text{HO}^-$  بهتر جذب می‌کند. شکل ۳ نشان می‌دهد که در pH های پایین به دلیل رقابت بین یون‌های  $\text{H}^+$  موجود در محیط و یون‌های منگنز، ظرفیت و درصد جذب کم است. با افزایش pH تا ۶/۵، به علت افزایش مقدار  $\text{HO}^-$  سطح جذب دارای بار منفی شده و ظرفیت و درصد جذب افزایش یافته است. pH های بالاتر از ۸ به علت تشکیل رسوب  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  بررسی نشده‌اند.

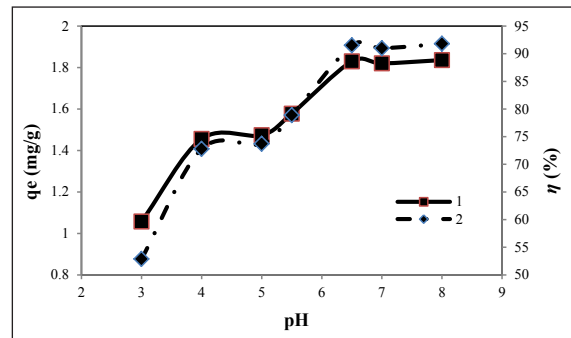
بیشتر جذب شونده با گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های جذب، ظرفیت و درصد جذب منگنز را افزایش داده است.



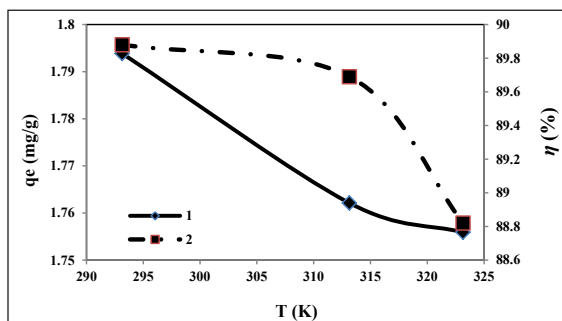
شکل ۴ نمودار اثر زمان بر (۱) ظرفیت و (۲) درصد جذب منگنز (غلظت اولیه جذب شونده:  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ، دما:  $293.15 \text{ K}$ ، وزن جاذب: ۱ گرم و pH برابر با ۶/۵)

### بررسی اثر دما

فرایند جذب در گستره دمایی  $273.15$  تا  $323.15$  کلوین برای محلول  $10 \text{ mg l}^{-1}$  در حضور ۱ گرم جاذب انجام شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش دما ظرفیت و درصد جذب کاهش یافته است. بنابراین، می‌توان گفت که جذب از نوع فیزیکی است.



شکل ۳ نمودار اثر pH بر (۱) ظرفیت و (۲) درصد جذب منگنز (غلظت اولیه جذب شونده:  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ، دما:  $293.15 \text{ K}$ ، زمان تماس: ۲۴۰ دقیقه و وزن جاذب: ۱ گرم)



شکل ۵ نمودار اثر دما بر (۱) ظرفیت و (۲) درصد جذب منگنز (غلظت اولیه جذب شونده:  $10 \text{ mg l}^{-1}$ ، وزن جاذب: ۱ گرم، زمان تماس: ۱۸۰ دقیقه و pH = ۶/۵)

### تعیین هم‌دمای جذب

مطالعه هم‌دمای جذب تعادلی اطلاعات ارزشمندی را فراهم می‌کند که به کمک آن‌ها می‌توان فرایند تعادلی بین جاذب و جذب شونده را تفسیر کرد. برای بیان جذب منگنز روی جاذب

### بررسی اثر زمان تماس

زمان تماس یک عامل مهم در جذب سطحی است. جذب سطحی فرایندی تعادلی است و باید زمان به تعادل رسیدن آن مدنظر قرار بگیرد. شکل ۴ تأثیر زمان تماس را بر ظرفیت و درصد جذب منگنز نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیدا است، در زمان‌های اولیه سرعت جذب بسیار بالا است به طوری که در ۱۰ دقیقه اول بیش از ۸۵ درصد یون فلز از محلول جدا شده و ظرفیت جذب به  $1.71$  میلی‌گرم بر گرم می‌رسد. با افزایش زمان تماس، ظرفیت و درصد جذب فلز افزایش می‌یابد تا در یک زمان مشخص که زمان تعادل نامیده می‌شود، به مقدار بیشینه می‌رسد. با توجه به شکل ۴، زمان ۱۸۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس

به دلیل برهم کنش‌های جذب شونده-جذب شونده است.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

مدل لانگمویر  $K_T$  و  $B_T$  ثابت‌های تمکین و  $b$  ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد. نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. همچنین، در شکل ۶ هر سه مدل در دمای محیط با یکدیگر مقایسه شده‌اند. نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها در دمای محیط با مدل تمکین تطابق بهتری را نسبت به مدل‌های لانگمویر و فروندلیش نشان می‌دهد. این تطابق می‌تواند به دلیل توزیع ناهمگون مکان‌های جذبی بر روی سطح جاذب و احتساب برهمکنش‌های جذب شونده-جذب شونده باشد.

جدول ۲ مقادیر ثابت‌های لانگمویر، فروندلیش و تمکین برای جذب منگنز در دمای محیط

لانگمویر			فروندلیش			تمکین		
$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_T$	$B_T$	$R^2$
۰.۲۷	۸.۰۵	۰.۹۹۹	۱.۹۵	۲.۱۵	۰.۹۶۲	۲.۷۲	۱.۷۳	۱

ترمودینامیک جذب سطحی

در این مرحله، مقدار جذب منگنز در دماهای ۲۹۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلوین بررسی شده است. در این راستا معیار مهمی که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین عامل‌های ترمودینامیکی جذب است. عامل‌های ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد با استفاده از رابطه وانت هوف (معادله‌های ۶ و ۷) به دست می‌آیند [۱۳ و ۱۴]. بر اساس این معادله که از رسم تغییرات  $\ln \frac{q_e}{C_e}$  بر حسب  $1/T$  خط راستی به دست می‌آید. با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط به ترتیب  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به دست می‌آیند (شکل ۷). نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

از مدل‌های متفاوتی می‌توان استفاده کرد. نتیجه‌های تجربی به دست آمده از این پژوهش با مدل‌های فروندلیش، لانگمویر و تمکین بررسی شد.

مدل لانگمویر

مدل لانگمویر بر این فرض استوار است که فرایند جذب در مکان‌های مشابهی روی سطح جاذب با توزیع سطح انرژی بکنواخت صورت گرفته و جذب تک لایه‌ای است. معادله ۳ مدل لانگمویر را بیان می‌کند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

که در این معادله  $q_m$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ) همان بیشینه جذب و  $K_L$  ( $\text{l. mg}^{-1}$ ) ضریب جذب ثابت‌های لانگمویر هستند. این ثابت‌ها بستگی به ظرفیت و انرژی جذب دارند و از رسم تغییرات  $\frac{C_e}{q_m}$  بر حسب  $C_e$  در دماهای متفاوت به دست می‌آیند. نتیجه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

مدل فروندلیش

برخلاف لانگمویر هم‌دمای فروندلیش بر این فرض بنا نهاده شده است که جذب در مکان‌های ناهمگونی با توزیع سطح انرژی غیریکنواخت اتفاق می‌افتد. هم‌دمای فروندلیش جذب بازگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و محدود به تشکیل جذب تک لایه نیست. معادله ۴ این مدل را بیان می‌کند.

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

با رسم  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  یک خط راست با شیب  $\frac{1}{n}$  و عرض از مبدأ  $\ln K_F$  به دست می‌آید. در رابطه فوق،  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های هم‌دمای فروندلیش هستند. نتیجه‌های به دست آمده از هم‌دمای فروندلیش در جدول ۲ آورده شده است.

مدل تمکین

بر اساس این مدل فرض می‌شود که گرمای جذبی همه مولکول‌ها در لایه جذبی با پوشش سطح به صورت خطی کاهش می‌یابد و این

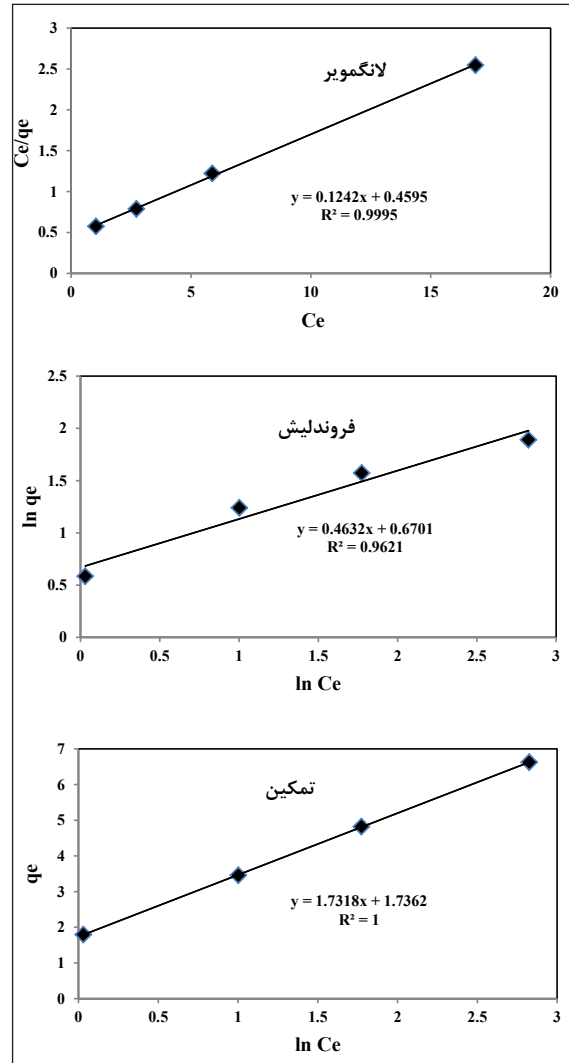
جدول ۳ عامل‌های ترمودینامیکی جذب منگنز با جاذب در دماهای متفاوت

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K <sup>-1</sup> )
۲۹۳,۱۵	-۶,۶۴		-۱۸,۳۰۳ -۰,۰۳۹
۳۱۳,۱۵	-۵,۸۵		
۳۲۳,۱۵	-۵,۴۵		

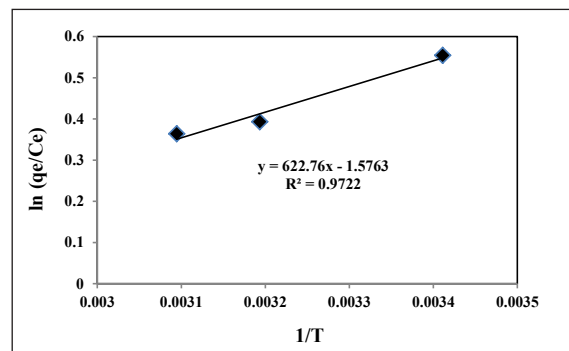
$\Delta H^\circ$  در این فرایند مقداری منفی است که گرمازا بودن جذب را نشان می‌دهد. همچنین، مقدار  $\Delta H^\circ$  تأیید می‌کند که جذب منگنز به‌وسیله جاذب، فیزیکی است.  $\Delta S^\circ$  در این فرایند مقداری منفی است که بیانگر کاهش بی‌نظمی فرایند جذب است و این به علت قرار گرفتن مولکول‌های جذب شونده بر مکان‌های مشخص جاذب و منظم‌تر شدن مولکول‌های جذب شونده است. منفی بودن انرژی آزاد گیبس نشانگر خود به خودی بودن این فرایند است. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهند با افزایش دما از مقدار  $\Delta G^\circ$  کاسته می‌شود که این نشان‌دهنده ظرفیت بالاتر جذب در دماهای پایین‌تر است.

#### طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)

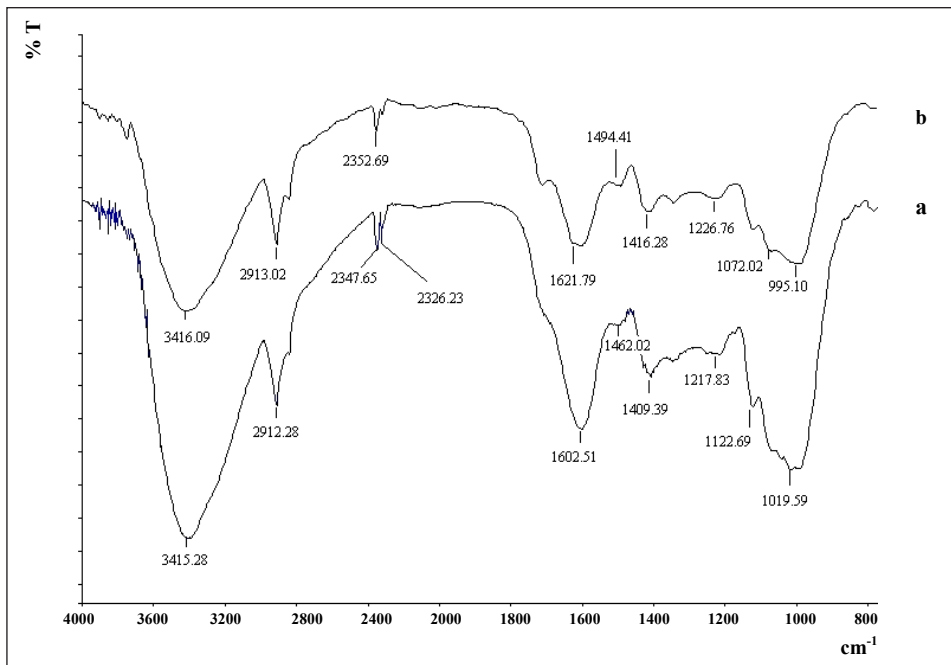
برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، طیف‌های FT-IR جاذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. طیف FT-IR جاذب، پیش و پس از فرایند جذب در شکل ۸ نشان داده شده است. مهم‌ترین گروه‌های عاملی موجود روی سطح جاذب شامل گروه عاملی C-O (۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰  $\text{cm}^{-1}$ ) به‌ویژه پیک پهن در ۱۰۱۹  $\text{cm}^{-1}$  می‌تواند اتری باشد، پیک پهن ( $\text{C}=\text{O}$ ) (۱۶۰۰  $\text{cm}^{-1}$ ) که می‌تواند کربوکسیلی یا استری باشد، C-H (۲۹۰۰  $\text{cm}^{-1}$ ) و O-H الکی ( $\text{cm}^{-1}$ ) (۳۴۰۰) هستند. یون‌های فلزی به‌آسانی به‌وسیله گروه‌های کربونیل، کربوکسیلیک و هیدروکسیلیک در هر جاذبی گرفتار می‌شوند [۱]. با توجه به این واقعیت که اثرات الکترواستاتیکی در فرایندهای جذبی نقش مهمی دارند [۱۶ و ۱۷]، می‌توان نتیجه گرفت که شدت پیک‌های جذبی و جابه‌جایی نوارهای مربوط به گروه‌های عاملی تأییدی بر جذب منگنز به‌وسیله جاذب است، اما از آن‌جایی که جذب یون‌های منگنز روی جاذب به‌صورت فیزیکی اتفاق افتاده است، فرکانس‌های ارتعاشی در گروه‌های عاملی مؤثر، جابه‌جایی کمی را نشان می‌دهند.



شکل ۶ نمودارهای مربوط به مدل‌های جذبی در دمای محیط



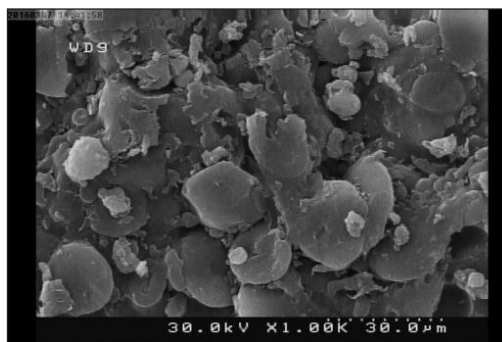
شکل ۷ منحنی تغییرات  $\ln \frac{qe}{Ce}$  بر حسب  $1/T$



شکل ۸ طیف‌های FT-IR جاذب (a) پیش از جذب و (b) پس از جذب



شکل ۹ تصویر SEM پوسته هسته ازگیل



شکل ۱۰ تصویر SEM سیوس گندم

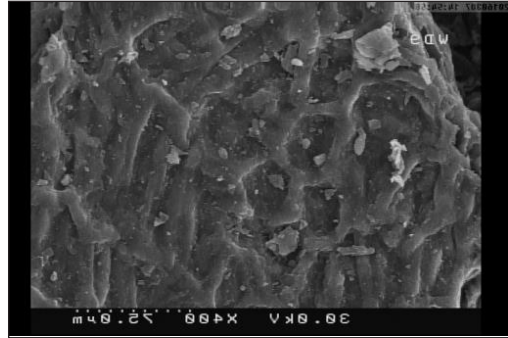
#### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۹ تصویر SEM پوسته هسته ازگیل و شکل ۱۰ تصویر SEM سیوس گندم را نشان می‌دهد. از این شکل‌ها پیداست که سطح پوسته هسته ازگیل نامنظم و چندلایه‌ای به صورت میله‌ای و تا حدی استوانه‌ای شکل با شیارهای بسیار ریز و سطح سیوس گندم نیز منفذ دار و تا حدی کروی شکل و در اندازه میکرو است. اختلاط دو ماده با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ سیوس گندم به پوسته هسته ازگیل و بررسی تصویر SEM ترکیب به دست آمده (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که سطح جاذب دارای ساختار شیاردار نامنظم و تا حدودی استوانه‌ای با منافذ بسیار است. شکل ۱۲ سطح جاذب را پس از جذب نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که جذب صورت گرفته و منافذ پر شده‌اند. بنابراین، به نظر می‌رسد که پوسته هسته ازگیل با ساختار چندلایه‌ای شیاردار که گروه‌های عاملی آن با سیوس گندم تقویت شده است، می‌تواند جاذبی مناسب برای جذب یون‌های منگنز باشد. این ساختار برای نفوذ یون‌های فلزی و جذب آن‌ها مفید است.

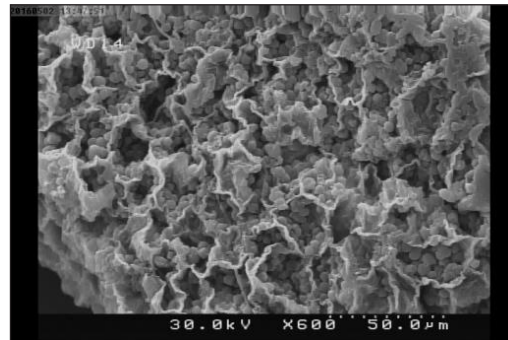


### نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد که فرایند جذب منگنز به وسیله جاذب با ۹۲ درصد انتقال انجام می‌شود. به طوری که با افزایش زمان تماس و pH (تا حدود ۶/۵) و کاهش دما و مقدار جاذب، ظرفیت جذب افزایش یافته درحالی که با افزایش زمان تماس و pH (تا حدود ۶/۵)، و کاهش دما درصد جذب با افزایش مقدار جاذب، افزایش می‌یابد. منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ ) و تغییرات آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) نشان‌دهنده خود به خودی بودن و گرمازا بودن فرایند است. بررسی و مقایسه نتیجه‌های تعدادی از تحقیقات انجام شده در این زمینه با یافته‌های پژوهش حاضر نشان می‌دهند که اختلاط دو جاذب سیوس گندم و پوست هسته ازگیل ژاپنی با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ (سیوس گندم به پوست هسته ازگیل ژاپنی)، درصد حذف فلز را تا حد قابل توجهی افزایش داده است و این بدان معنی است که دو جاذب توانسته‌اند نقاط ضعف یکدیگر را پوشانده و نقاط قوت یکدیگر را تقویت کنند. بنابراین، جاذب ساخته شده می‌تواند جاذب مناسبی برای جذب منگنز (II) از محیط آبی باشد.



شکل ۱۱ تصویر SEM جاذب پیش از جذب



شکل ۱۲ تصویر SEM جاذب پس از جذب

### مراجع

- [1] Gupta, V. K.; Rastogi, A.; J. Hazard. Mater., 153, 759-766, 2008.
- [2] Mohan, S.; Steelakshmi, G.; Hazard. Mater., 153, 75-82, 2008.
- [3] Hafeza, A. I.; El-Manharawy, M. S.; Khedr, M. A.; Desalination., 144, 237-242, 2002.
- [4] Ribeiro, A. B.; Mateus, E. P.; Ottosen, L. M.; Bech-Nielsen, G.; Environ. Sci. Technol, 34 784-788, 2000.
- [5] Dobrowski, D.; Hubicki, Z.; Podkocielny, P.; Robens, E.; Chemosphere., 56, 91-106, 2004.
- [6] Selvi, K.; Pattabhi, S.; Kadirvelu, K.; Biore-sour.Technol., 80, 87-89, 2001.
- [7] Vijayaraghavan, K.; Teo, T. T.; Balasubrama-nian, R.; Joshi, U. M.; J. Hazard. Mater., 164, 1019-1023, 2009.
- [8] Mehrasbi, M. R.; Farahmand kia, Z.; J. Health. Environ.; 1, 57-66, 2008.
- [9] Wu, Y.; Zhou, J.; Wen, Y.; Jiang, L.; Wu, Y.; J. Appl. Biochem. Biotech., 168, 2079-2093, 2012.
- [10] Wang, W.; Zhang, X.; Wang, H.; Wang, X.; Zhou, L.; Liu, R.; Liang, Y.; Water Research, 46, 4027-4070, 2012.
- [11] Moreno-Pirajan, J. C.; Garcia-Cuello, V. S.; Giraldo, L.; Adsorption, 17, 505-514, 2011.
- [12] Ma, L.; Peng, Y.; Wu, B.; Lei, D.; Xu, H.,



- Chem.Eng. J., 225, 59-67, 2013.
- [13]Bentouami, A. M.; Quali, S., J. Colloid. Interface. Sci., 293, 270-277, 2006.
- [14]Sud, D.; Mahajan, G.; Kumar, M., Biores. Technol., 99, 6017-6027, 2008.
- [15]Malkoc, E.; Nuhoglu, Y., Chem. Eng Process: Process Intensif., 46, 1020-1029, 2007.
- [16]Itodo, A. U.; Itodo, H. U., Life Sci. J. 7, 31-39, 2010.
- [17]Hank, D.; Azi, Z.; Ait Hocine, S.; Chaalal, O.; Hellal, A. J. Ind. Eng. Chem. 20, 2256-2263, 2014.

## Adsorption of manganese (II) ions from drinking water using mixed natural adsorbents

E. Tajari<sup>1</sup>, N. Samadani-Langeroodi<sup>2,\*</sup> and M. Khalafi<sup>3</sup>

1. MSc in Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran
2. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran
3. Assistant Prof. of Statistic, Department of Statistic, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: September 2016, Revised: November 2016, Accepted: December 2016

**Abstract:** In this study, adsorption of manganese (II) from aqueous solution as environmental pollutants has been studied. The mixing ratio of 30 to 70 wheat bran to Japanese medlar core shell is used as adsorbent. This paper incorporates the effects of adsorbent weight, pH, contact time, and temperature. The optimal weight of adsorbent, pH, contact time, and temperature were obtained as 1 g, 6.5, 180 minutes, and 293.15 K, respectively. The adsorption process fitted the Temkin model with a correlation coefficient of 1. The thermodynamic parameters, including change in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) have been calculated. FT-IR analysis was performed to identify the functional groups on the adsorbent surface. The morphology of surface has been investigated using scanning electron microscopy.

**Keywords:** Heavy metals, Adsorption, Japanese medlar, Wheat bran