

کاربرد نانو جاذب جدید GJ-92 اسفنج از رده Demospongiae در خلیج فارس جهت جداسازی یون منگنز

حسین غفوریان، سعیده جاویدی* و محمد ربانی

گروه شیمی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۷/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۱۷

چکیده

در تحقیق حاضر از اسفنج رده‌ی Demospongiae گونه *Amphimedon viridis* برداشت شده از جزیره کیش در خلیج فارس به عنوان جاذب بیولوژیکی با حفره‌های نانو برای حذف کاتیون منگنز استفاده گردید و تأثیر پارامترهای غلظت، زمان تماس و اندازه ذره جاذب در ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب یون منگنز در غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر بر روی شیکر انجام و ظرفیت‌های جذب به ترتیب ۰/۷، ۶/۳، ۸۰/۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد که نشان می‌داد ظرفیت جذب با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. همچنین ظرفیت جذب یون منگنز در غلظت‌های ۱۰، ۵۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر در زمان تماس ۱ ساعت بدون شیکر به ترتیب ۱/۲، ۴/۲، ۱۱ و در ۳ ساعت به ترتیب ۰/۲، ۴/۶ و ۱۴/۵ میلی گرم بر گرم بود که نشان می‌داد ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس تغییر محسوسی نمی‌یابد. ظرفیت جذب در اندازه ذره جاذب به حالت تکه‌ای، ۷۰ mesh و ۱۲۰ mesh به ترتیب ۸۰/۳، ۶۴/۶، ۷۴/۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد که نشان می‌داد ظرفیت جذب در حالت تکه‌ای بیشتر می‌باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که ظرفیت جذب یون منگنز به دست آمده به وسیله اسفنج خلیج فارس ۸۰/۳ میلی گرم بر گرم است و نسبت به ظرفیت سایر جاذب‌های طبیعی گزارش شده در حال حاضر بالاترین ظرفیت جذب منگنز را نشان می‌دهد.

واژه‌گان کلیدی: بيو نانو جاذب، اسفنج Demospongiae، منگنز، خلیج فارس.

مقدمه

افزایش بیش از حد جمعیت و صنعتی شدن جوامع خصوصاً از نیمه دوم قرن حاضر باعث پیدایش مشکلات و مسائل جدید آلودگی محیط زیست شده است. ورود مقادیر بالایی از انواع آلاینده‌های ناشی از پساب کارخانه‌های صنعتی، فاضلاب‌های شهری و آب شویی زمین‌های کشاورزی سبب به هم خوردن تعادل بیولوژیکی بوم سازگان‌های آبی شده و مشکلات عدیده‌ای را از نظر سلامت محیط زیست و جوامع ایجاد کرده است.

محدودیت منابع آبی از یک سو و افزایش آلاینده‌های سمی در آب‌های سطحی و زیرزمینی از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های مختلف و قابل قبول محیط زیستی را برای حذف این‌گونه آلاینده‌ها ضروری می‌سازد.

یکی از آلاینده‌های منابع آب سطحی و زیرزمینی یون منگنز است. یون منگنز معمولاً در آب‌های سطحی و زیرزمینی به صورت یون دو ظرفیتی یافت شده و می‌تواند عاملی برای آلودگی این منابع باشد. یون منگنز در حال حاضر در پساب بسیاری از کارخانه‌های صنعتی از قبیل کارخانه‌های تولیدکننده باتری خشک، شیشه و سرامیک، رنگ‌سازی، کبریت‌سازی و مواد اولیه نقاشی، به صورت پیروکسید (MnO_2) سدیمی شده کارخانه‌های تولید ورقه‌های گالوانیزه و به عنوان کاتالیزور در صنایع پتروشیمی یافت می‌شود. حرکت آب از میان سنگ‌های حاوی این فلز نیز می‌تواند باعث انتقال آن به آب‌های زیرزمینی شود (Raccaro et al., 2007).

با توجه به فراوانی اسفنج در ایران و بازدهی مناسب در حذف عناصر سنگین، استفاده از این جاذب برای تصفیه آب مفید به نظر می‌رسد. براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد استاندارد منگنز موجود در آب آشامیدنی ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Bartram & Ballanco, 1996). براساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات

متحدہ مقدار مجاز منگنز در آب شرب ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Taffarel & Rubio, 2009). اسفنج‌ها ساده‌ترین حیوانات پر سلولی هستند و به عبارت دیگر پست‌ترین و یا ابتدایی‌ترین جانوران پرسلولی می‌باشند. به‌طور کلی محیط زیست آنها آبی و غالباً دریایی بوده و به جسم خارجی متصل‌اند. بدن اسفنج‌ها شبیه یک کیسه تو خالی است که در قاعده به وسیله یک پایه یا بدون پایه به جسمی متصل شده است. دیواره آن پر از سوراخ‌های ریز است و از این جهت به آنها Porifera گفته می‌شود (دارای Fera + سوراخ Porous). اسفنج‌های رده فوق در آب‌های کم عمق و ساحل آب‌های عمیق و در آب‌های گرم و استوایی تا آب‌های سرد و در آب‌های دریایی و آب شیرین پراکنش داشته‌اند (جانور شناسی عمومی، ۱۳۹۰).

آمریکا، اسپانیا، ژاپن و استرالیا در زمره پیشگامان کاربردهای زیستی اسفنج‌های دریایی می‌باشند. از جمله فراورده‌های فعال زیستی اسفنج‌های خلیج فارس می‌توان به این موارد اشاره نمود: مواد سیتوتوکسیک و ضدتومور (۳۵ جنس و ۲۰ گونه)، ضدالتهاپی (۸ جنس و ۶ گونه)، ضدویروسی (۸ جنس و ۱ گونه)، ضدباکتری (۱۷ جنس و ۵ گونه)، ضد مالاریا (۲ جنس و ۴ گونه)، ضدقارچ (۹ جنس و ۵ گونه) (نجفی، ۱۳۹۱).

هدف از این تحقیق، بررسی جاذب بیولوژیکی اسفنج رده Demospongiae گونه *Amphimedon viridis* در خلیج فارس (جزیره کیش) با حفره‌های نانو برای حذف کاتیون منگنز و تأثیر پارامترهای مختلف در فرایند جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، اسفنج رده‌ی Demospongiae گونه *Amphimedon viridis* برداشت شده از جزیره کیش در خلیج فارس برای حذف کاتیون منگنز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور در شهریور ۱۳۹۱

غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه در حدود 22 ± 1 درجه سلسیوس اندازه گیری شد. ۰/۱ گرم جاذب در ۵۰ میلی لیتر هر یک از محلول ها قرار گرفت. غلظت نهایی یون منگنز به وسیله دستگاه جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت.

نمک منگنز (II) نیترات و آهن (III) کلرید با درجه آنالیز جهت تهیه محلول های استاندارد مادر استفاده شد و با ترازو مدل AND ساخت انگلستان با دقت ۰/۰۱ گرم توزین گردید.

محلول ها از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ گذرانده شدند. pH به وسیله دستگاه pH متر با الکتروود شیشه ای ساخت شرکت متروم مدل GP ۳۵۳ اندازه گیری شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی هیتاچی S۴۱۶۰ نیز مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج

یکی از عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب یون های فلزی، غلظت یون ها در محلول مورد آزمایش است. آزمایش در غلظت های متفاوتی از یون منگنز انجام یافت و همان طور که از شکل (۱) مشخص است با افزایش غلظت یون محلول، ظرفیت جذب افزایش می یابد.

نمونه های اسفنج از عمق ۶-۵ متری در نزدیکی اسکله جزیره کیش با مختصات جغرافیای ۵۴ درجه ۱- دقیقه و ۱۰۸ ثانیه طول شرقی، ۲۶ درجه ۳۲- دقیقه و ۸۷۵ ثانیه عرض شمالی برداشت گردید.

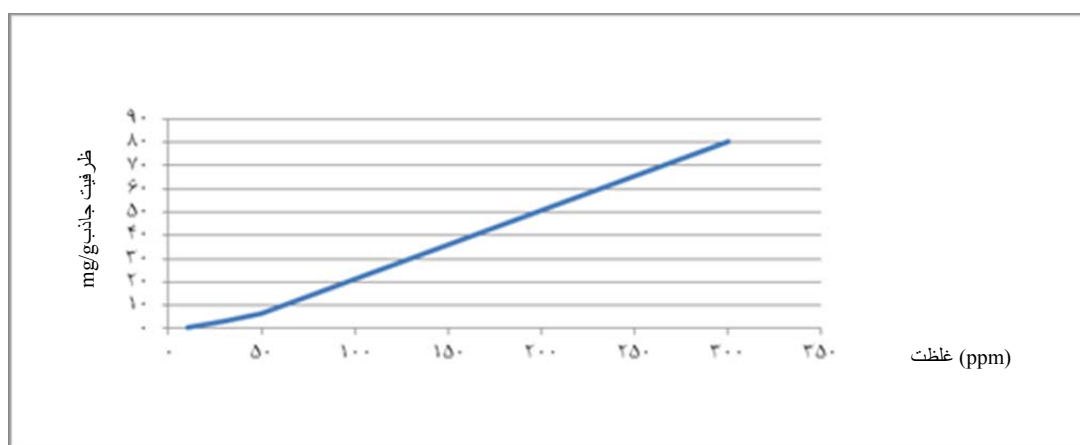
آماده سازی نمونه ها

برای آماده سازی نمونه اسفنج از روش زیر استفاده گردید و مقادیر حذف کاتیون منگنز محاسبه شد.

اسفنج ها چندین بار در آب ولرم و سپس چندین بار با آب مقطر فراوان شسته شدند. سپس در دمای اتاق به مدت ۱ هفته قرار گرفت تا خشک گردد. مقداری از این جاذب به طور کامل خرد و آسیاب شد و از الک های صنعتی ایرانی با اندازه ۷۰ mesh و ۱۲۰ mesh گذرانده شد.

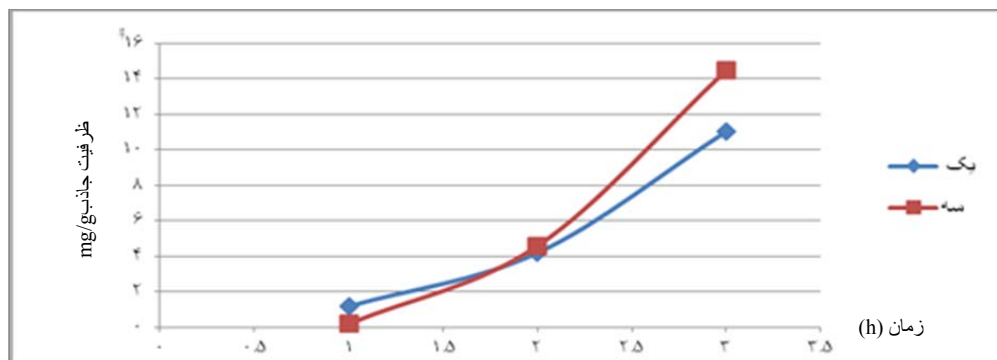
برای سنجش غلظت یون منگنز موجود در محلول از دستگاه جذب اتمی (AE-۲۴۰) محصول واریان ساخت کشور استرالیا با سوخت شعله مخلوط استیلن و هوا استفاده شد.

پارامترهای متعددی مانند، غلظت محلول (۱۰، ۳۰، ۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر)، اثر زمان تماس (۱ و ۳) ساعت، قرار گرفتن و یا عدم قرار گرفتن بر روی شیکر، اثر یون آهن بر میزان جذب یون منگنز با غلظت های ۱۰، ۳۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر و اثر اندازه ذره جاذب با



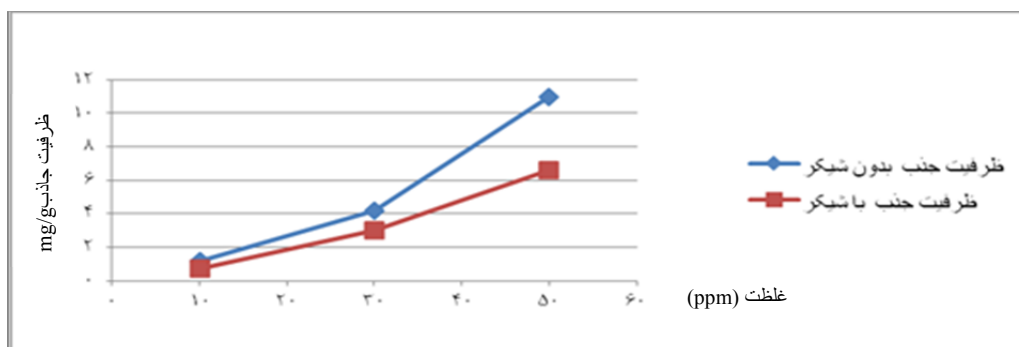
شکل ۱- اثر غلظت بر ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش

عامل مؤثر دیگر بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی، زمان تماس است که با توجه به شکل ۲ افزایش زمان تماس ۱ ساعت به ۳ ساعت، تأثیر محسوسی بر میزان جذب نداشت.



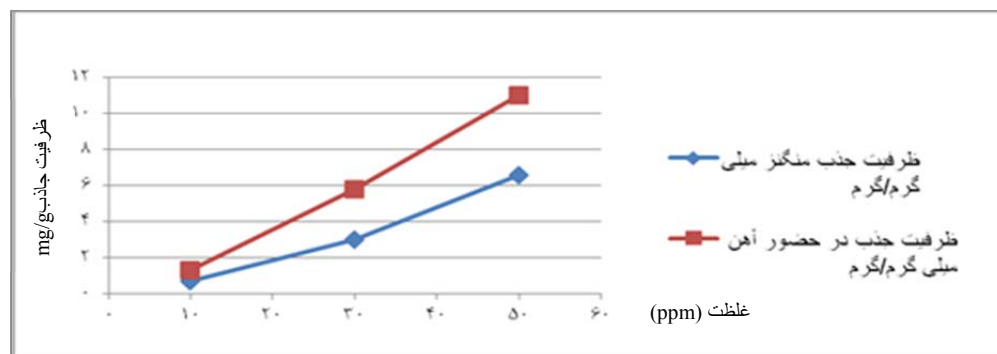
شکل ۲- تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش

عامل مؤثر دیگر بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی، اثر هم زدن، کاهش می‌یابد. هم زدن است که با توجه به شکل (۳) ظرفیت جذب



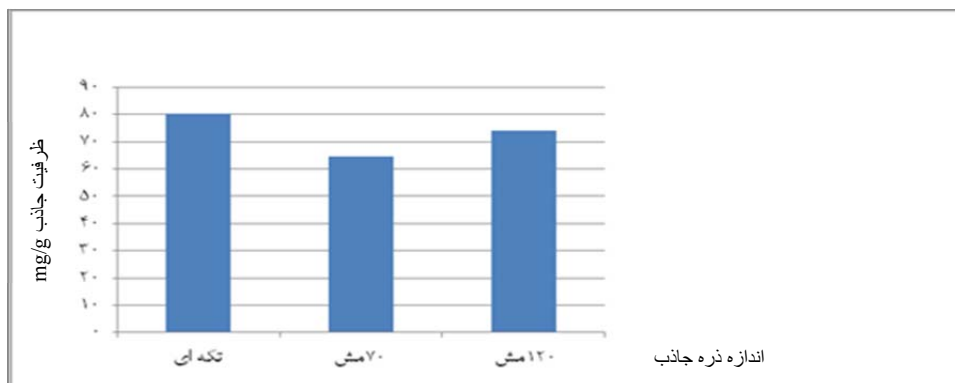
شکل ۳- اثر شیکر بر ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش

عامل مؤثر دیگر بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی، اثر یون آهن بر ظرفیت جذب یون منگنز است با توجه به شکل (۴) ظرفیت جذب یون منگنز در حضور یون آهن افزایش می‌یابد



شکل ۴- اثر یون آهن بر ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش

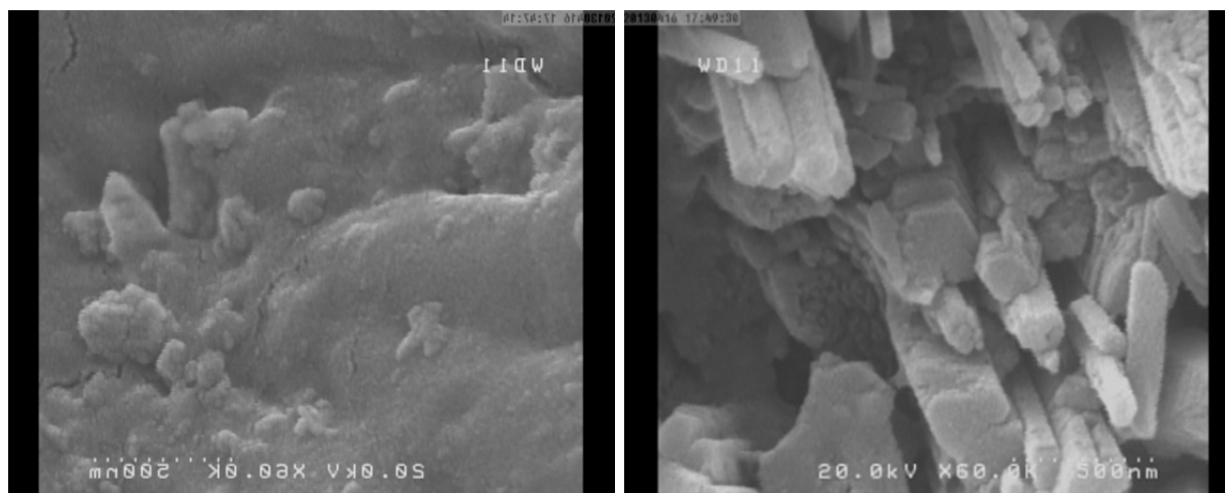
عامل موثر دیگر بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی، اثر اندازه ذره جاذب است با توجه به شکل (۵) ظرفیت جذب در حالت تکه‌ای بیشتر می‌باشد.



شکل ۵- اثر اندازه ذره جاذب بر ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش

می‌باشد که با میکروسکوپ الکترونی قابل رؤیت می‌باشد. شکل (۶) حفره‌های نانو اسفنج را با طیف SEM نشان می‌دهد.

منشأ ظرفیت جذب را می‌توان در شکل ظاهری اسفنج که بسیار متخلخل و مانند لانه زنبور است جست‌وجو کرد که با گذشت زمان یون‌ها توسط این منافذ جذب می‌شوند. اندازه این حفره‌ها در حد نانو



شکل ۶- ساختار اسکلتی (طیف SEM) حفره نانو اسفنج رده Demospongiae گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش با بزرگ‌نمایی ۶۰×

ظرفیت جذب نیز افزایش یافت، زیرا احتمال دارد با افزایش غلظت، قدرت یونی محلول، پتانسیل شیمیایی محلول و میدان الکتریکی افزایش یابد و تحرک و مهاجرت یون‌ها افزایش یابد. در نتیجه ظرفیت جذب نیز افزایش یافت.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه عوامل مختلفی در ظرفیت جذب یون منگنز به وسیله اسفنج مورد بررسی قرار گرفت، که این پارامترها به شرح زیر می‌باشند:

- اثر غلظت: با توجه به شکل (۱) با افزایش غلظت

سبک‌تر است سرعتش بیشتر در نتیجه یون منگنز به داخل حفره‌ها رفته و ظرفیت جذب افزایش یافت.

- اثر اندازه ذره جاذب: با توجه به شکل (۵) در حالت تکه‌ای ظرفیت جذب افزایش یافت، زیرا احتمال دارد به دلیل اسفنجی بودن هرچه بزرگ‌تر باشند ظرفیت جذب نیز افزایش یابد.

مقایسه ظرفیت اسفنج در ظرفیت جذب منگنز با نتایج مطالعات انجام شده در مورد ظرفیت جذب یون منگنز با سایر جاذب‌های طبیعی در جدول (۱) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نتایج ظرفیت جذب منگنز به وسیله اسفنج در این پژوهش از ظرفیت بیشتری نسبت به سایر جاذب‌ها برخوردار است.

- اثر زمان تماس: باتوجه به شکل (۲) با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب تغییر محسوسی نیافت، زیرا احتمال دارد حداکثر جذب یون منگنز در زمان تماس اولیه باشد.

- اثر هم زدن: با توجه به شکل (۳) با هم زدن ظرفیت جذب نیز کاهش یافت، زیرا احتمال دارد با هم زدن، هم پوشانی حلال با اسفنج باشد که در رقابت بین کاتیون‌های منگنز و هیدروژن از تجزیه آب، کاتیون هیدروژن برنده باشد و یا بر اثر هم زدن شبکه‌های اسفنج آسیب دیده و به دام افتادن کاتیون‌های منگنز را مشکل می‌سازد.

- اثر یون آهن بر ظرفیت جذب یون منگنز: با توجه به شکل (۴) ظرفیت جذب افزایش یافت، زیرا احتمال دارد کمتر بودن جرم منگنز نسبت به آهن، یونی که

جدول ۱- مقایسه ظرفیت اسفنج رده (Demospongiae) گونه *Amphimedon viridis* از جزیره کیش در خلیج فارس با سایر جاذب‌ها در جذب منگنز در حالت تک یونی

مرجع	ظرفیت جاذب (میلی گرم بر گرم)
(Gotoh, et al.,2004)	جلبک ژلاتینی بستر دریا ۳/۶۴
(Guzel, et al.,2008)	هویج سیاه ۵/۱۷
(Stafej, et al.,2007)	ذرات نانو کربن > ۲/۵
(Tiwair, et al.,1993)	خاکستر ۰/۲
(Yavuz, et al.,2003)	کائولینیت ۰/۴۴
(Ucer, et al.,2006)	کربن فعال شده با اسید تانیک ۱/۱۳
(Li, et al.,2009)	خاک برگ < ۶۱
(Jusoh, et al.,2005)	کربن فعال دانه‌ای ۲/۵۴
(Doula.,2006)	زئولیت (یونانی) ۷/۶۹
(Taffarel& Rubio, 2009)	زئولیت (شیلی) ۳/۲۳
(Motsi, et al.,2009)	زئولیت (ترکیه‌ای) ۲/۴۲
(Rajic, et al.,2009)	زئولیت اصلاح شده توسط (صربستان) ۱۰
(شامحمدی و همکاران، ۱۳۹۱)	زئولیت (ایرانی) ۳/۶۷
مطالعه حاضر	اسفنج ۸۰/۳

- Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Aini, A. N. & Noor, M. J. 2005. Study on the removal of Iron and Manganese in groundwater by granular activated Carbon. *Desalination*, 182: 347-353.
- Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X. & Tang, q. 2009. Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. *Journal of Hazardous Materials*, 177: (1-3): 501-507.
- Motsi, T., Rowson, N. A. & Simmons, M. J. H. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Mineral Processing*, 92: 42-48.
- Raccaro, P., Barone, C., Mancini, G. & Vagliasindi, FGA. 2007. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: A case study. *Desalination*, 210: 205-214.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jevtic, S., Zabukovec Logar, N., Kovac, J. & Kaucic, V. 2009. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the vranjska banja deposit in Serbia. *Journal of Hazardous Materials*, 43: 32-41.
- Stafej, A. & Pyrzynska, K. 2007. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58: 49-52.
- Taffarel, S. R. & Rubio, j. 2009. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22: 336-343.
- Tiwair, R. K., Ghosh, S. K., Rupainwar, D. C. & Sharma, Y. C. 1993. Managing aqueous solutions rich in Mn (II): An inexpensive technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 70: 131-137.
- Ucer, A., Uyanik, A. & Aygun, S. F. 2006. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilized activated carbon. *Separation and Purification*. 177 (1-3): 501-507.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y. & Guzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Resource*, 37: 948-952.
- تأثیر عوامل مختلف بر ظرفیت جذب اسفنج در حذف کاتیون منگنز در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. یکی از عوامل مهم در ظرفیت جذب، اثر غلظت بود که با افزایش غلظت، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. همچنین در این مطالعه مشخص شد بالاترین ظرفیت جذب کاتیون منگنز $80/3$ میلی گرم بر گرم به وسیله اسفنج در این مطالعه است.
- بنابراین نتایج این تحقیق نشان داد که اسفنج جزیره کیش در خلیج فارس نسبت به جاذب‌های مختلف از بالاترین ظرفیت در حذف یون منگنز از محیط‌های آبی برخوردار است.

منابع

- حبیبی، ط. ۱۳۹۰. جانورشناسی عمومی. انتشارات دانشگاه تهران. ایران.
- شامحمدی، ش. و اصفهانی، ع. ۱۳۹۱. حذف منگنز از محیط آبی توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت در حضور یون‌های آهن، کروم و آلومینیوم. *مجله آب و فاضلاب*، ۸۱: ۶۶-۷۵.
- نجفی، آ. ۱۳۹۱. اسفنج‌های دارویی خلیج فارس. *مجله طب جنوب*. ۱۵(۱): ۸۳-۸۱.
- Bartram, J. & Ballanco, R. 1996. Water quality monitoring-A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmers. Published on behalf of United Nations Environ Programme and the World Health Organization. UNEP/WHO, USA.
- Doula, M. K. 2006. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, 40 (17): 3167-3176.
- Gotoh, T., Matsushima, K. & Kikuchi, K. 2004. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *Chemosphere*, 55: 57-64.
- Guzel, F., Yakut, H. & Topal, G. 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 1275-1287.