



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و سوم، شماره اول، ۱۳۹۵

<http://jwsc.gau.ac.ir>

## جذب رقابتی مس و منگنز از محلول‌های آبی توسط خرده‌لاستیک فرسوده

راضیه نوری کوشکی<sup>۱</sup> و \*مجید حجازی مهریزی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان،

<sup>۲</sup>استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۰

### چکیده

**سابقه و هدف:** برخی از فلزات سنگین نظیر مس و منگنز سمی بوده و به دلیل پایداری زیاد در محیط، جزو آلاینده‌های خطرناک محسوب می‌شوند. فلزات سنگین از طریق فعالیت‌های طبیعی و انسانی به خاک و محیط زیست افزوده می‌شوند. فلزات سنگین در طبیعت غیرقابل تجزیه بوده و سمیت زیادی برای گیاهان، حیوانات و انسان ایجاد می‌کنند. روش‌های مختلفی نظیر فیلتراسیون، رسوب شیمیایی، تبادل یونی و جذب سطحی توسط کربن فعال و جاذب‌های ارزان‌قیمت برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد. خرده‌های لاستیک به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت در حذف فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. اطلاعات چندانی در ارتباط با جذب رقابتی فلزات سنگین توسط خرده‌های لاستیک در سیستم‌های حاوی چند فلز وجود ندارد. بنابراین پژوهش حاضر با هدف ارزیابی رفتار جذبی مس و منگنز روی اندازه‌های مختلف خرده‌لاستیک در یک سیستم رقابتی انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** خرده‌های لاستیک با سه اندازه ۰/۱۲۵-۰/۰۸۸، ۰/۲۵۰-۰/۱۷۷ و ۰/۵۰۰-۰/۳۵۳ میلی‌متر از کارخانه لاستیک یزد تایر تهیه شد. یک آزمایش پیمانه‌ای با اضافه کردن ۲۰۰ میلی‌گرم از هر سه اندازه خرده‌لاستیک به ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی مس + منگنز در غلظت‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. بعد از ۲۴ ساعت، سوسپانسیون از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت باقی‌مانده مس و منگنز در عصاره به کمک روش جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** با افزایش غلظت مس و منگنز، میزان جذب این فلزات توسط خرده‌های لاستیک افزایش یافت. بیش‌ترین میزان جذب مس (۱۰۸۸/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) توسط خرده‌لاستیک با اندازه ۰/۱۲۵-۰/۰۸۸ صورت گرفت و با افزایش اندازه خرده‌لاستیک به ۰/۳۵۳-۰/۵۰۰ میلی‌متر مقدار جذب آن در حدود ۳۵ درصد کاهش یافت. در بالاترین غلظت، جذب مس توسط خرده‌های لاستیک از طریق رقابت با منگنز کاهش یافت. در تمامی غلظت‌های به‌کار رفته، منگنز کم‌ترین سایت‌های جذب را اشغال کرد. اگرچه جذب منگنز تحت تأثیر اندازه خرده‌لاستیک قرار نگرفت، ولی جذب آن توسط خرده‌لاستیک از طریق رقابت با مس محدود شد. داده‌های جذب برازش بهتری را در معادله لانگمویر

\* مسئول مکاتبه: [mhejazi@uk.ac.ir](mailto:mhejazi@uk.ac.ir)

( $R^2=0/94$ ) در مقایسه با فروندلیچ ( $R^2=0/87$ ) نشان دادند که نشان از جذب تک‌لایه‌ای مس و منگنز توسط خرده‌لاستیک دارد. مقادیر حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده از معادله لانگمویر ( $q_m$ ) نشان داد که جذب مس بیش‌تر از منگنز می‌باشد. با کاهش اندازه خرده‌های لاستیک، مقدار  $q_m$  افزایش یافت. در این مطالعه عامل جدایش ( $R_L$ ) برای پیش‌بینی مطلوبیت جذب در سیستم جذب محاسبه گردید. در تمامی شرایط مقدار  $R_L$  بین صفر تا یک متغیر بود که نشان از جذب مطلوب مس و منگنز توسط سه اندازه خرده‌لاستیک دارد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه نشان داد که خرده‌های لاستیک (به‌ویژه در کوچک‌ترین اندازه) توانایی مناسبی جهت جذب مس و منگنز در یک سیستم رقابتی را دارا می‌باشند. اگرچه داده‌های جذب سطحی مس و منگنز توسط خرده‌های لاستیک به خوبی توسط دو معادله لانگمویر و فروندلیچ توصیف شدند، اما معادله لانگمویر برازش بهتری را در مقایسه با معادله فروندلیچ نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی، عناصر سنگین، محیط زیست، هم‌دماهای جذب

#### مقدمه

علی‌رغم سیاست‌های سخت‌گیرانه، ورود فلزات سنگین به محیط زیست و تحرک آن‌ها همچنان به‌عنوان یک مشکل اساسی در به‌خطر انداختن سلامت انسان در سرتاسر دنیا مطرح می‌باشد. این فلزات از طریق فعالیت‌های مختلف نظیر استخراج و ذوب فلزات، پساب‌های صنعتی، کاربرد لجن فاضلاب و کودهای شیمیایی در محیط زیست رها می‌شوند (۱۹). به‌واسطه طبیعت غیرقابل تجزیه و اثرات تجمعی، فلزات سنگین از طریق تأثیر بر گیاهان و حیوانات مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی متعددی را برای بشر به‌وجود آورده است. آسیب‌های کلیوی و کبدی، کم‌خونی و سرطان از مهم‌ترین بیماری‌های ناشی از تجمع فلزات سنگین در بدن انسان می‌باشد (۸). سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> بیش‌ترین غلظت قابل قبول مس و منگنز در آب آشامیدنی، در حدود ۱ میلی‌گرم در لیتر گزارش کرده است (۳). این در حالی است که در سال‌های اخیر گسترش بی‌رویه صنایع سبب ایجاد نگرانی‌های شدیدی در ارتباط با

ورود فلزات سنگین نظیر مس و منگنز به منابع آبی شده است (۲۱). با توجه به محدودیت منابع آبی ارایه روش‌های مناسب جهت حذف آلاینده‌های فلزی و بهبود کیفیت منابع امری ضروری است.

جهت حذف فلزات سنگین از محلول روش‌های متعددی از جمله تعویض یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، روش‌های الکتروشیمیایی و جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است (۷). جذب سطحی به‌علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع مختلف آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها توسعه بیش‌تری پیدا کرده است (۱۵). کربن فعال یکی از مؤثرترین موادی است که برای جذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. احیای کربن و تولید کربن فعال هزینه‌بر بوده و به همین دلیل استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت نظیر ضایعات کشاورزی (۱۲، ۱۳، ۱۴، ۲۱)، هماتیت (۲۴) و کانی‌های رسی (۲۳) به‌عنوان راهکاری جایگزین مورد توجه قرار گرفته است. به‌طور کلی جذب اختصاصی (کمپلکس‌های درون‌کره‌ای) و غیراختصاصی (کمپلکس‌های برون‌کره‌ای) به‌عنوان عمده‌ترین

1- World Health Organization (WHO)

مکانیسم جذب سطحی فلزات شناخته شده است (۲۸). مطالعات نشان داده است که جذب فلزات توسط ترکیبات آلی و اکسیدهای فلزی به صورت درون‌کره‌ای و توسط فیلوسیلیکات‌ها به صورت برون‌کره‌ای می‌باشد (۴، ۱۶). با توجه به ماهیت غیرقابل برگشتی جذب درون‌کره‌ای، استفاده از ترکیبات آلی راهکاری مؤثر در حذف آلاینده‌های فلزی محسوب می‌شود.

مطالعات نشان می‌دهد که تا سال ۲۰۱۵ بیش از ۱۰ میلیارد حلقه لاستیک به‌طور سالیانه فرسوده و از رده خارج می‌شوند (۲). میزان تولید لاستیک‌های فرسوده در ایران، حدود ۷ میلیون حلقه معادل ۲۲۰ هزار تن برآورد شده که بخش عمده‌ای از آن‌ها به شکل نادرست در محیط زیست رها می‌شوند. خرده‌های لاستیک به‌طور عمده از پولیزوپرن<sup>۱</sup>، پلی‌بوتادین<sup>۲</sup> و استیرن بوتادین<sup>۳</sup> تشکیل شده است. همچنین استئاریک اسید (۱/۲ درصد)، اکسید روی (۱/۹ درصد) و سیاه کربن<sup>۴</sup> (۳۱ درصد) از مهم‌ترین اجزای موجود در خرده‌های لاستیک می‌باشد (۱). سیاه کربن، که جهت افزایش خاصیت الاستیکی و کاهش ساییدگی به‌طور گسترده در لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد، شبیه به کربن فعال بوده و جاذب مناسبی جهت حذف آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌رود (۵). به‌دلیل وجود سیاه کربن در لاستیک و فراوانی پیوندهای پلی‌سولفیدی، استفاده از خرده‌های لاستیک به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت در حذف فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. همچنین استئاریک اسید به‌دلیل داشتن گروه‌های کربوکسیلیک در جذب فلزات سنگین می‌تواند نقش داشته باشد.

تاکنون توانایی خرده‌های لاستیک در حذف آلاینده‌های آلی (۱۰)، جیوه و سرب (۱۸)، کادمیوم (۷) و مس (۵) در سیستم‌های غیررقابتی مورد بررسی قرار گرفته است، ولی در محیط‌های آلوده تعداد زیادی از فلزات سنگین به‌طور هم‌زمان وجود دارند که رقابت آن‌ها برای جذب روی سطوح بر سینتیک جذب، ظرفیت و قدرت جذب هر یک از فلزات تأثیرگذار می‌باشد (۲۷). به همین دلیل این مطالعه با هدف بررسی ویژگی‌های جذبی مس و منگنز توسط اندازه‌های مختلف خرده‌لاستیک و برازش معادلات مختلف بر هم‌ماهای جذبی آن‌ها در یک سیستم رقابتی انجام گرفت.

### مواد و روش‌ها

**تهیه جاذب و جذب‌شونده:** خرده‌های لاستیک در سه اندازه شامل ۰/۱۲۵-۰/۰۸۸، ۰/۲۵۰-۰/۱۷۷ و ۰/۵۰۰-۰/۳۵۳ میلی‌متر از کارخانه یزد تاپر تهیه شد. خرده‌های لاستیک بعد از انتقال به آزمایشگاه شیمی خاک دانشگاه شهید باهنر کرمان، توسط مواد شوینده به‌طور کامل شسته شده و سپس در آون در درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برخی از خصوصیات خرده‌لاستیک مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. برای ساخت محلول مادر مس و منگنز (۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) از سولفات مس و منگنز (مرک آلمان) با آب دو بار تقطیر استفاده شد. تنظیم pH سوسپانسیون نیز با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم صورت گرفت.

- 1- Polyisoprene
- 2- Polybutadiene
- 3- Styrene-butadiene
- 4- Carbon Black

جدول ۱- برخی از خصوصیات شیمیایی خرده‌لاستیک مورد استفاده.

Table 1. Selected chemical properties of used tire rubber.

اکسیژن % O (%)	گوگرد % S (%)	نیتروژن % N (%)	هیدروژن % H (%)	کربن % C (%)	سطح ویژه (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pH ZPC	خاکستر (درصد) Ash (%)
6.5	2.0	0.3	1.0	75.0	485.1	7.0	11.1

برآورد حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. به دلیل پیش‌بینی حداکثر جذب، معادله لانگمویر یکی از مهم‌ترین معادلات مورد استفاده در برازش داده‌های جذب به‌شمار می‌رود (۵، ۱۵، ۲۸). معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود (رابطه ۲):

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

که در آن،  $q_m$  بیشینه جذب (mg Kg<sup>-1</sup>) و  $K_L$  ثابت انرژی (L Kg<sup>-1</sup>) است که به قدرت جذب وابستگی دارد به طوری که هرچه این ثابت بزرگتر باشد تمایل به جذب بیشتر است.  $q_e$  بیانگر میزان جذب (mg Kg<sup>-1</sup>) و  $C_e$  بیانگر غلظت نهایی فلز در شرایط تعادل (mg L<sup>-1</sup>) می‌باشد.

**معادله فروندلیچ:** همدمای فروندلیچ یک معادله تجربی بوده و در غلظت‌های پایین فلزات سنگین به خوبی قادر به توصیف داده‌های جذب می‌باشد (۸). این معادله نشان می‌دهد هنگامی که غلظت تعادلی به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، مقدار ماده جذب شده نیز به سمت بی‌نهایت میل می‌کند و به همین دلیل این معادله قادر به تخمین حداکثر جذب نیست. معادله فروندلیچ به صورت زیر ارائه می‌شود (رابطه ۳):

$$q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

که در آن،  $K_f$  بیانگر ظرفیت نسبی جذب و  $n$  معیاری از انحنای معادله برازش یافته بوده و نشان‌دهنده شدت جذب می‌باشد (۲، ۵).

**آزمایش‌های جذب:** میزان ۲۰۰ میلی‌گرم خرده‌لاستیک از هر سه اندازه با ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلرید سدیم حاوی غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از مس و منگنز مخلوط، و pH سوسپانسیون در ۵/۵ ثابت شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه تکان داده شده و پس از سانتریفیوژ سوسپانسیون غلظت مس و منگنز در هر دو سیستم ساده و رقابتی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و میزان جذب (رابطه ۱) هر یک از عناصر از طریق روابط زیر تعیین شد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که در آن،  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی عنصر (mg L<sup>-1</sup>)،  $W$  بیانگر وزن جاذب بر حسب گرم و  $V$  بیانگر حجم سوسپانسیون بر حسب لیتر می‌باشد.

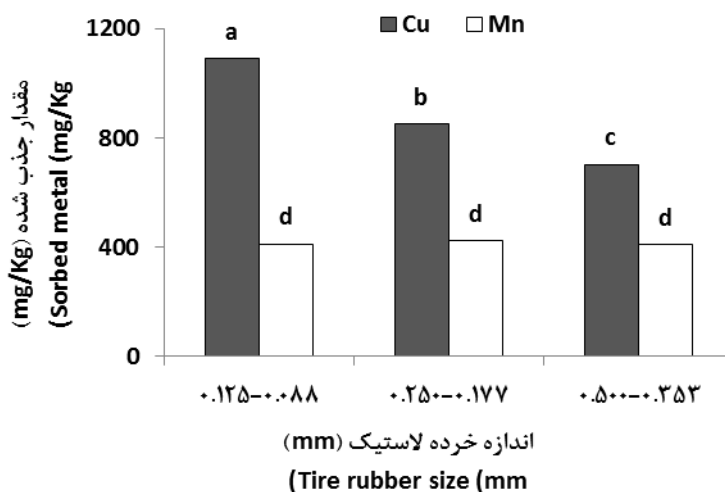
بعد از تعیین میزان جذب، همدماهای جذب سطحی از طریق رسم مقدار عنصر جذب شده روی هر سه اندازه لاستیک در مقابل غلظت نهایی عنصر در شرایط تعادل به دست آمد. جهت تحلیل نتایج جذب و مدل‌سازی توزیع جذب بین فاز محلول و جامد معادلات لانگمویر و فروندلیچ مورد استفاده قرار گرفت.

**معادله لانگمویر:** معادله لانگمویر بر فرض جذب تک‌لایه‌ای، انرژی جذب یکسان و استقلال مکان‌های جذب پایه‌گذاری شده است و به همین دلیل قادر بر

### نتایج و بحث

تأثیر اندازه خرده لاستیک بر جذب مس و منگنز: نتایج نشان داد که با افزایش اندازه خرده‌های لاستیک، جذب مس به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. برای مثال جذب مس توسط خرده‌لاستیک ۰/۳۵۳-۰/۵۰۰ به‌میزان ۳۵ درصد کم‌تر از جذب مس توسط اندازه ۰/۱۲۵-۰/۰۸۸ بود. در مقابل تفاوت معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) بین اندازه‌های مختلف خرده‌لاستیک از لحاظ جذب منگنز مشاهده نشد (شکل ۱). انتظاری و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه خود نشان دادند که کاهش اندازه خرده‌های لاستیک سبب افزایش میزان جذب مس شده است (۷). در مطالعه لیان و همکاران

(۲۰۱۳) تشکیل کمپلکس‌های برون‌کره‌ای و درون‌کره‌ای با گروه‌های عامل اکسیژنی سطح خرده‌لاستیک به‌عنوان یکی از مکانیسم‌های اصلی جذب مس عنوان شد (۱۵). بر همین اساس میزان جذب فلزات سنگین به فراوانی سایت‌های قابل دسترس یک جاذب بستگی دارد. به‌نظر می‌رسد به‌دلیل ماهیت کروی خرده‌های لاستیک، کاهش قطر خرده‌های لاستیک سبب افزایش سطح ویژه و فراوانی سایت‌های جذب شده و از این طریق به افزایش میزان جذب آلاینده‌ها منجر شده است.



شکل ۱- تأثیر اندازه خرده‌لاستیک در جذب مس و منگنز از محلول در سیستم رقابتی. (میانگین‌های دارای حروف مشترک از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد معنی‌دار نیستند)

Figure 1. The effect of tire rubber size on Cu and Mn sorption in a competitive system. (Means with the same letters are not significant at  $P < 0.05$ )

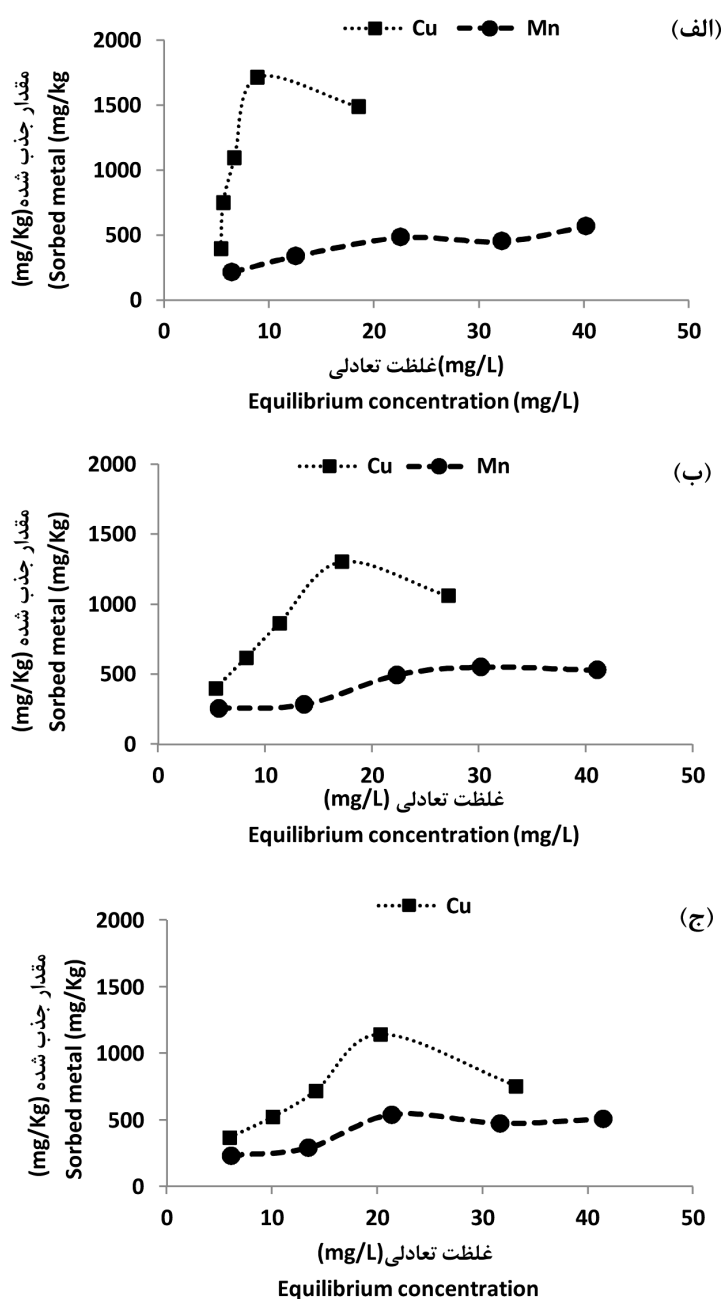
نیز در مطالعات خود روی پالیگورسکایت و سیپولایت نشان دادند که مس در مقایسه با سایر فلزات سنگین به‌میزان بیش‌تری جذب شده بود (۲۳). جذب بیش‌تر مس در مقایسه با منگنز را می‌توان به میل ترکیبی بالای مس با گوگرد<sup>۱</sup> نسبت داد (۱۸).

جذب رقابتی مس و منگنز توسط اندازه‌های مختلف خرده‌لاستیک در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمامی غلظت‌های به‌کار رفته، بخش عمده‌ای از سایت‌های جذب در هر سه اندازه خرده‌لاستیک به مس اختصاص یافته و جذب منگنز در رقابت با مس محدود شده است. شیخ‌حسینی و همکاران (۲۰۱۳)

1- Chalcophile

افزایش سطح غلظت عناصر در محلول به بیش از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، جذب مس توسط خرده‌های لاستیک کاهش یافت که می‌تواند ناشی از رقابت منگنز با مس برای تعداد کم سایت‌های جذب باقی‌مانده باشد.

به نظر می‌رسد که احتمالاً وجود سولفور و پیوندهای پلی‌سولفیدی در خرده‌لاستیک سبب افزایش تشکیل کمپلکس‌های سطحی مس با این گروه‌های عامل و افزایش جذب آن از محلول شده باشد (جدول ۱). با



شکل ۲- جذب رقابتی مس و منگنز توسط خرده‌های لاستیک با اندازه ۰/۰۸۸-۰/۱۲۵ (الف)، اندازه ۰/۱۷۷-۰/۲۵۰ (ب) و ۰/۳۵۳-۰/۵۰۰ میلی‌متر (ج).

Figure 2. Competitive sorption of Cu and Mn on tire rubber with different size; 0.088-0.125 mm (a), 0.177-0.250 mm (b) and 0.353-0.500 mm (C).

همدماهای جذب: همدماهای جذب، معادلات ریاضی هستند که اساساً رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دما، pH و قدرت یونی یکسان نشان می‌دهند. این معادلات به‌طور گسترده به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب و تحرک عناصر غذایی و فلزات سنگین در خاک و آب به‌کار می‌روند (۶، ۲۸). برای به‌دست آوردن ظرفیت جذب، داده‌های جذب توسط همدماهای مختلف مورد برآزش قرار می‌گیرد. ایزوترم‌های جذب ارتباط بین مقدار ماده جذب‌شده توسط جرم مشخصی از جاذب را با غلظت باقی‌مانده آن در محلول بعد از تعادل نشان می‌دهد (۵). نتایج برآزش داده‌های جذب مس و منگنز توسط مدل لانگمویر و فروندلیچ در جدول‌های ۲ و ۴ نشان داده شده است. در هر سه اندازه خردلاستیک مدل لانگمویر و فروندلیچ به خوبی توانستند جذب مس و منگنز را توصیف کنند. بر اساس ضرایب همبستگی و خطای استاندارد برآورد، معادله لانگمویر در مقایسه با معادله فروندلیچ توصیف نسبتاً بهتری از جذب را ارائه کرد که بیانگر جذب تک‌لایه‌ای از مس و منگنز در سطح خارجی خردده‌های لاستیک است. مطالعات دیگر نیز نشان داد که معادله لانگمویر برآزش مناسب‌تری در داده‌های جذب مس توسط جاذب‌های تهیه شده از لاستیک فرسوده (۱۱) و بقایای شیل (۱۷) دارد. در مطالعه‌ای که توسط گارسیا سانچز و همکاران (۱۹۹۹) در ارتباط با جذب کادمیوم توسط تعدادی از کانی‌های سیلیکاتی انجام شد، معادله لانگمویر در مقایسه با معادله فروندلیچ و BET برآزش بهتری را در داده‌های جذب نشان داد (۹).

نتایج نشان داد که با افزایش اندازه خردلاستیک حداکثر ظرفیت جذب مس کاهش قابل‌توجهی داشت

در حالی که جذب منگنز کاهش چندانی را نشان نداد (جدول ۲). برای مثال با افزایش اندازه ذره خردلاستیک از کوچک‌ترین به بزرگ‌ترین اندازه، میزان جذب مس و منگنز به‌ترتیب ۳۵ و ۸ درصد کاهش یافت. انتظاری و همکاران (۲۰۰۶) نیز نشان دادند که التراسونیک سبب کاهش اندازه‌های خردلاستیک و افزایش ظرفیت جذب کادمیوم شد (۷). آن‌ها دلیل این امر را به تشکیل سایت‌های جدید جذب در خردلاستیک بعد از التراسونیک نسبت دادند. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب مس و منگنز در هر سه اندازه خردلاستیک نشان داد که مس در مقایسه با منگنز جذب بیش‌تری را روی خردده‌های لاستیک داشته است. تفاوت در حداکثر ظرفیت جذب مس و منگنز با ثابت هیدرولیز آن‌ها ارتباط مستقیمی دارد به‌طوری‌که هرچه این ثابت بزرگ‌تر باشد نشان از تمایل بیش‌تر کاتیون فلزی به تشکیل کمپلکس درون‌سطحی با سطح کلوییده می‌باشد (۲۶). مس به‌دلیل داشتن ثابت هیدرولیز بزرگ‌تر ( $10^{-7/5}$ ) در مقایسه با منگنز ( $10^{-10/7}$ ) به مقدار بیش‌تری توسط خردده‌های لاستیک جذب شده است. بیش‌تر بودن ثابت هیدرولیز منجر به تشکیل گونه‌های هیدروکسی در سطح شده و از این طریق سبب جذب بیش‌تر مس در مقایسه با منگنز شده است.

اگرچه حداکثر ظرفیت جذب خردده‌های لاستیک برای مس بیش‌تر از منگنز بود ولی بر اساس نتایج ثابت لانگمویر ( $K_L$ ) شدت جذب مس و منگنز تفاوتی را نشان نداد. دلیل این امر را شاید بتوان ناشی از پتانسیل یونی یکسان این دو فلز دانست. پتانسیل یونی، نسبت بار به شعاع، نشان‌دهنده تمایل فلز به جذب توسط گروه‌های عامل می‌باشد به‌طوری‌که با افزایش پتانسیل یونی تمایل و شدت جذب فلز توسط جاذب افزایش می‌یابد (۲۰).

جدول ۲- ضرایب همدمای لانگمویر در جذب مس و منگنز توسط خرده‌لاستیک.

Table 2. Langmuir parameters for Cu and Mn sorption on tire rubber.

منگنز (Mn)				مس (Cu)				اندازه خرده‌لاستیک (mm)
R <sup>2</sup>	qm (mg Kg <sup>-1</sup> )	SE	K <sub>L</sub> (LK g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qm (mg Kg <sup>-1</sup> )	SE	K <sub>L</sub> (L Kg <sup>-1</sup> )	Tire rubber size (mm)
0.99	750	35	0.07	0.86	2700	380	0.08	0.088-0.125
0.97	750	55	0.07	0.94	1860	175	0.07	0.170-0.250
0.96	690	65	0.08	0.89	1250	195	0.09	0.353-0.500

ارزان‌قیمت در حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند.

ضریب n در معادله فروندلیچ نشان‌دهنده میزان ناهمگنی سطح از لحاظ مکان‌های جذب بوده و مقدار آن از صفر تا ۱ متغیر می‌باشد (25). هرچه n به یک نزدیک‌تر باشد نشان از همگنی مکان‌های جذب و تنوع اندک مکان‌های جذب سطحی دارد (20). به عکس زمانی که n به سمت صفر میل می‌کند ناهمگنی مکان‌های جذب سطحی افزایش یافته که نشان می‌دهد طیف وسیعی از انواع مکان‌های جذب وجود دارد (5) نتایج حاصل از برآزش داده‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است.

همچنین بر اساس نتایج معادله لانگمویر عامل جدایش<sup>۱</sup> R<sub>L</sub> محاسبه گردید. این عامل بیان‌کننده مطلوب بودن یا نبودن جذب یک ماده توسط جاذب می‌باشد. بر اساس مقدار R<sub>L</sub>، جذب می‌تواند به صورت برگشت‌ناپذیر (R<sub>L</sub>=0)، جذب مطلوب (0<R<sub>L</sub><1)، جذب خطی (R<sub>L</sub>=1) و جذب نامطلوب (R<sub>L</sub>>1) باشد (۱۷). نتایج ضریب R<sub>L</sub> برای مس و منگنز در جدول ۳ نشان داده شده است. در تمام اندازه‌های خرده‌لاستیک مقادیر R<sub>L</sub> برای فلزات مس و منگنز بین صفر و یک قرار گرفت که نشان از جذب مطلوب این دو فلز توسط خرده‌لاستیک دارد. بر همین اساس خرده‌های لاستیک می‌توانند به‌عنوان جاذب

جدول ۳- مقادیر ضریب R<sub>L</sub> در سیستم رقابتی جذب مس و منگنز توسط سه اندازه خرده‌لاستیک.

Table 3. R<sub>L</sub> values for Cu and Mn sorption by different sizes of tire rubber in competitive system.

منگنز Mn			مس Cu			غلظت اولیه (mg L <sup>-1</sup> )
اندازه خرده‌لاستیک (mm)			اندازه خرده‌لاستیک (mm)			
Tire rubber size (mm)			Tire rubber size (mm)			
0.353-0.500	0.170-0.250	0.088-0.125	0.353-0.500	0.170-0.250	0.088-0.125	
0.56	0.59	0.59	0.53	0.59	0.56	10
0.38	0.42	0.42	0.36	0.42	0.38	20
0.29	0.32	0.32	0.27	0.32	0.29	30
0.26	0.26	0.26	0.22	0.26	0.23	40
0.20	0.22	0.22	0.18	0.22	0.20	50

1- Separation Parameter



جدول ۴- ضرایب مدل فروندلیچ در جذب مس و منگنز توسط خرده لاستیک.

Table 4. Freundlich parameters for Cu and Mn sorption on tire rubber.

منگنز (Mn)				مس (Cu)				اندازه خرده لاستیک (mm)
R <sup>2</sup>	n	SE	K <sub>f</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	SE	K <sub>f</sub> (mg Kg <sup>-1</sup> )	
0.98	0.46	40	100	0.84	0.54	320	345	0.088-0.125
0.97	0.43	55	115	0.92	0.51	205	235	0.170-0.250
0.65	0.40	70	120	0.87	0.39	215	240	0.353-0.500

ضریب n بین دو عنصر مس و منگنز نشان داد که در هر سه اندازه خرده لاستیک، شدت جذب مس بیش تر بود که دلیل آن را می توان به الکترونگاتیوی بیش تر مس در مقایسه با منگنز و بالاتر بودن ثابت هیدرولیز مس نسبت داد (۲۶).

### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که اندازه خرده لاستیک توانایی جذب فلزات مس و منگنز را تحت تأثیر قرار می دهد به طوری که با کاهش اندازه خرده های لاستیک میزان جذب مس و منگنز افزایش یافت. در این مطالعه از معادلات لانگمویر و فروندلیچ جهت توصیف داده های جذب استفاده شد که بر اساس نتایج به دست آمده معادله لانگمویر برازش بهتری را در داده های آزمایشی نشان داد. شاخص های کمیت جذب از هر دو معادله تحت تأثیر اندازه خرده لاستیک قرار گرفت، اما شاخص های شدت تغییری را نشان ندادند. بر اساس میزان جذب و همچنین حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از معادله لانگمویر، خرده های لاستیک کارایی بیشتری در حذف مس از محیط های آلوده را در مقایسه با منگنز دارا می باشند. بر اساس نتایج این پژوهش خرده های لاستیک ایرانی از ظرفیت جذب مطلوبی برای حذف مس از محیط های آلوده برخوردار بوده و به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف فلزات سنگین می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

ثابت K<sub>f</sub> از معادله فروندلیچ بیانگر ظرفیت نسبی جذب می باشد. افزایش اندازه خرده لاستیک سبب کاهش قابل توجه K<sub>f</sub> برای عنصر مس شد در حالی که K<sub>f</sub> برای منگنز تغییر زیادی را نشان نداد. در هر سه اندازه، میزان K<sub>f</sub> برای عنصر مس بیش تر از منگنز بود که نشان از ظرفیت جذب بیش تر مس توسط خرده لاستیک در مقایسه با منگنز دارد. اختلاف K<sub>f</sub> بین دو عنصر مس و منگنز با افزایش اندازه خرده لاستیک کاهش یافت. در کوچک ترین اندازه اختلاف K<sub>f</sub> این دو عنصر برابر با ۸۰ درصد و در بزرگ ترین اندازه خرده لاستیک برابر با ۳۳ درصد اندازه گیری شد. ضریب n از ۰/۳۹ تا ۰/۵۴ متغیر و با توجه به کم تر از ۱ بودن n می توان نتیجه گرفت که سطح خرده های لاستیک از لحاظ مکان های جذبی همگن نمی باشد. در برخی از مطالعات معادله فروندلیچ معمولاً برای تخمین شدت جذب یک جاذب شونده روی جاذب مورد استفاده قرار گرفته است (۲۰). در این مطالعات ضریب n به عنوان شاخصی از شدت جذب مورد استفاده قرار گرفته است به طوری که هرچه این عدد بزرگ تر باشد تمایل به جذب افزایش می یابد. با افزایش اندازه خرده لاستیک، ضریب n برای هر دو عنصر مس و منگنز کاهش یافت. بر اساس این نتایج با افزایش اندازه خرده لاستیک، تمایل این جاذب برای جذب فلزات سنگین کاهش یافته است. همچنین مقایسه

منابع

1. Amari, T., Themelis, N., and Wernick, I. 1999. Resource Recovery from Used Rubber Tires, *Resour. Policy*. 25: 170-188.
2. Amalo-Nole, L.A., Perales-Perez, O., and Roman-Velazquez, F.R. 2011. Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber. *J. Hazard. Mater.* 185: 107-111.
3. Bartram, J., and Ballanco, R. 1996. Water quality monitoring. A: practical guide to the design and implementation of fresh water quality studies and monitoring programmers, UNEP/WHO, USA.
4. Borda, M.J., and Sparks, D.L. 2008. Kinetics and mechanisms of metal (loid) sorption/desorption in soils; a multi-scale assessment, P 97-124. In: A. Vilante, P.M. Huang, G.M. Gadd, (Eds.), *Biophysico-chemical processes of heavy metal and metalloids in soil environment*. John Wiley and Sons, USA.
5. Calisir, F., Roman, F.R., Alamo, L., Perales, O., Arocha, M.A., and Akman, S. 2009. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber. *Desalination*. 249: 515-518.
6. El-Ashtouky, E.S.Z., Amin, N., and Abdelwahab, O. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*. 223: 162-173.
7. Entezari, M.H., Ghows, N., and Chamsaz, M. 2006. Ultrasound facilitates and improves removal of Cd(II) from aqueous solution by the discarded tire rubber. *J. Hazard. Mater.* 131: 84-89.
8. Franco, M.A., Gonzalez, C.F., Dominguez, M.A., and Serrano, V.G. 2011. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber. *J. Environ. Manage.* 92: 2193-2200.
9. Garcia Sanchez, A., Alvarez Ayuso, E., and Jimenez de Blas, O. 1999. Sorption of heavy metal from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Miner.* 34: 469-477.
10. Gunasekara, A.S., Donovan, J.A., and Xing, B. 2000. Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water. *Chemosphere*. 41: 11-55.
11. Gupta, V.K., Ganjali, M.R., Nayak, A., Bhushan, B., and Agarwal, S. 2012. Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire. *Chem. Eng. J.* 197: 330-342.
12. Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Sharma, M., and Saini, S.K. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste. *Water Res.* 37: 4038-4044.
13. Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., and Yurum, Y. 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low rank. *Turk. Coal. Sep. Pur. Technol.* 18: 177-184.
14. Guzel, F., Yakut, H., and 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. *J. Hazard. Mater.* 153: 1275-1287.
15. Lian, F., Song, Z., Liu, Z., Zhu, L., and Xiang, B. 2013. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu<sup>2+</sup> and pH. *Environ. Pollut.* 178: 264-270.
16. Peacock, C.L., and Sherman, D.M. 2004. Copper sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochimi. Ac.* 68: 2623-2637.
17. Pimentel, P.M., Melo, A.M.F., Melo, D.M.A., Assancao, A.L.C., Henrique, D.M., Silva, C.N., and Gonzalez, G. 2008. Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes. *Fuel Process. Technol.* 89: 62-67.
18. Rowley, A.G., Husband, F.M., and Cunningham, A.B. 1984. Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tire rubber. *Water Res.* 18: 981-984.

19. Shahbazi, A., Younesi, H., and Saadatpour, M. 2012. Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Amine Based on Nanostructured Silicate Materials and Its Application for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *J. Water Wastewater*. 23: 2-12. (In Persian)
20. Shahmohammadi, Sh., Babazadeh, H., Nezami, A.H., and Manshouri, M. 2011. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian J. Environ. Sci.* 9: 243-255.
21. Shahmohammadi, Sh. 2012. Study of Kinetics of Copper in Aqueous Solution by Sawdust Adsorbent. *J. Water Wastewater*. 23: 127-133. (In Persian)
22. Shahmohammadi, S., and Isfahani, A. 2012. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions. *J. Water Wastewater*. 23: 66-75. (In Persian)
23. Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., and Shariatmadari, H. 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*. 192: 249-253.
24. Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., and Jayaprakas, K.C. 1998. Studies on the Cd (II) removal from water by adsorption. *J. Hazard. Mater.* 60: 29-40.
25. Sposito, G. 1980. Derivation of the freundlich equation of ion exchange reactions in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 652-654.
26. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., and Guzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* 37: 948-952.
27. Zhu, J., Huang, Q., Pigna, M., and Vilante, A. 2012. Competitive sorption of Cu and Cr on goethite-bacteria complex. *Chem. Eng. J.* 179: 26-32.
28. Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G., and Violante, A. 2010. Competitive sorption of copper, chromium and lead on ferrihydrate and two organomineral complexes. *Geoderma*. 159: 409-416.



## Competitive sorption of copper and manganese from aqueous solutions by discarded tire rubber

R. Noori Koushki<sup>1</sup> and \*M. Hejazi Mehrizi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman,

<sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Received: 03/09/2015; Accepted: 09/01/2015

### Abstract

**Background and Objectives:** Some of heavy metals such as copper (Cu) and manganese (Mn) are toxic and represent as hazardous pollutants due to their persistence in the environment. Heavy metals can be introduced into soils and aqueous environments by natural processes or anthropogenic activities. They are non-degradable in nature and highly toxic to plants, animals and human beings. Various methods exist for the removal of heavy metal ions from solution, such as filtration, chemical precipitation, ion exchange and sorption by activated carbon and others. Discarded tires are an interesting and inexpensive medium for the sorption of heavy metals. There has been little research on heavy metal sorption into tire rubber in competitive systems. Therefore the present study was conducted to assess the sorption behavior of Cu and Mn on different sizes of tire rubber in a competitive system.

**Materials and Methods:** The finely ground discarded tire rubber with three sizes including 0.088-0.125, 0.177-0.250 and 0.353-0.500 mm were prepared from Yazd Tire Company in Iran. A batch experiment was conducted by adding of 200 mg of ground tire to 10 ml of Cu+Mn aqueous solution of the desired concentration (10 to 50 mg L<sup>-1</sup>). After 24h, supernatant was separated by filtration and analyzed for remaining Cu and Mn by atomic absorption spectroscopy technique.

**Results:** Sorption of Cu and Mn on tire rubber increased with increasing metal concentration from 0 to 50 mg L<sup>-1</sup>. The greatest sorption of Cu (1088.9 mg Kg<sup>-1</sup>) was found at the smallest tire rubber size (0.088-0.125 mm) and decreased by 35% when the largest size (0.353-0.500 mm) was used. At the highest concentration, sorption of Cu was restricted by Mn competition. In the whole range of studied metal concentrations, Mn occupied the least sorption sites of tire rubber. The sorption of Mn was not affected by tire rubber size and was restricted by Cu competition. Based on average, the experimental data were fitted in Langmuire (R<sup>2</sup>=0.94) better than Freundlich one (R<sup>2</sup>=0.87), showing monolayer sorption of Cu and Mn on discarded tire rubber. The values of maximum sorption capacities calculated from the fitted Langmuir equation showed that Cu sorption was higher than Mn. There was an increase in the q<sub>m</sub> values of Mn when the tire rubber diameter decreased. In this study, separation factor (R<sub>L</sub>) was used to predict if an adsorption system is favorable or unfavorable. In all cases, the values of R<sub>L</sub> were between 0 and 1, pointing to the favorable sorption of Cu and Mn on three size of rubber.

**Conclusion:** Results clearly showed that ground discarded tire rubber (especially, the smallest size) are an effective adsorbent for the removal of Cu and Mn in competitive system. The equilibrium sorption isotherm of Cu and Mn onto discarded tire rubber is well described by the Langmuir and Freundlich models, but the Langmuir model fits the experimental data better than the Freundlich model.

**Keywords:** Environment, Heavy metals, Pollution, Sorption isotherms

---

\* Corresponding Author; Email: mhejazi@uk.ac.ir