

Evaluation of the Sawdust Modified with Diethylenetriamine as an Effective Adsorbent for Fe (III) Removal from Water

A. Ostovan¹, Sh. Elhami²

1. Former Graduate Student of Analytical Chemistry, Khuzestan Science & Research Branch, Islamic Azad University, Ahwaz, Iran
2. Assist. Prof., Department of Chemistry, Ahwaz Branch, Islamic Azad University, Ahwaz, Iran
(Corresponding Author) Sh.elhami@aiuahvaz.ir

(Received Oct. 6, 2016 Accepted Feb. 6, 2017)

To cite this article :

Ostovan, A., Elhami, Sh., 2018, "Evaluation of the sawdust modified with diethylenetriamine as an effective adsorbent for Fe (III) removal from water" Journal of Water and Wastewater, 29(2), 29-37. Doi: 10.22093/wwj.2017. 62973.2253. (In Persian)

Abstract

Heavy metals are environmental pollutants that nowadays a lot of efforts are made to remove them. In this research, the sawdust modified with diethylenetriamine as an effective adsorbent for Fe (III) removal from water samples was conducted. First, the sawdust was modified by diethylenetriamine. SEM analysis showed that the particle surface is changed by modification. Then the effective factors in Fe (III) removal such as pH, adsorbent dose, shaker speed and contact time were studied and optimized. The optimum conditions were employed for various Fe (III) concentrations (20–300 mg L⁻¹) and in all cases, the removal rate was significant. The adsorbent has high capacity for Fe (III) removal in a way that it removed more than 95.0±0.3 % of Fe (III) (50 mg/L) by 1.5 g/L of adsorbent in 15 minutes. The Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the adsorption process and their constants were evaluated. The adsorption equilibrium data fitted well to Langmuir isotherm. The maximum Langmuir adsorption capacity of Fe (III) ions was 200.0 mg/g. According to kinetics experiments of Fe (III), the adsorption process had more conformity to pseudo-second-order kinetic model. This method was successfully applied for Fe (III) removal from potable water, well water, river water and industrial wastewater samples.

Keywords: Fe (III), Modified Sawdust, Removal, Diethylenetriamine, Langmuir Isotherm.



بررسی خاک اره اصلاح شده با دی اتیلن تری آمین به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی

آذیتا استوان^۱، شهلا الهامی^۲

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- استادیار گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

Sh.elhami@aiuahvaz.ir (نویسنده مسئول)

پذیرش ۹۵/۱۱/۱۸

(دریافت ۹۵/۷/۱۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

استوان، آ.، الهامی، ش.، ۱۳۹۷، "بررسی خاک اره اصلاح شده با دی اتیلن تری آمین به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۲)، ۳۷-۲۹. Doi: 10.22093/wwj.2017.62973.2253

چکیده

فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های محیط زیست است که امروزه تلاش زیادی برای حذف آن انجام می‌شود. در این پژوهش، خاک اره اصلاح شده با دی اتیلن تری آمین به عنوان یک جاذب مؤثر به منظور حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی، مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا خاک اره توسط دی اتیلن تری آمین اصلاح شد. آنالیز SEM نشان داد که سطح ذرات در اثر اصلاح تغییر یافته است. سپس فاکتورهای مؤثر بر فرایند حذف، از قبیل pH محلول، دز جاذب، زمان تماس و دور شیکر بهینه شدند. شرایط بهینه برای غلظت‌های مختلف آهن بین ۲۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به کار برده شد؛ در تمام حالات، میزان حذف قابل توجه بود. در شرایط بهینه بیش از ۳/۰ ± ۹۵ درصد آهن به غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر با به کارگیری دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر در مدت زمان ۱۵ دقیقه حذف شد که نشان دهنده ظرفیت بالا و عملکرد سریع جاذب در حذف آهن است. داده‌های جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد. داده‌های تعادل جذب سطحی به خوبی با همدمای لانگمیر مطابقت داشت. پیشینه ظرفیت جذب تعادلی لانگمیر معادل ۲۰۰ میلی گرم در گرم برآورد شد. بر اساس نتایج آزمایش‌ها، سینتیک فرایند جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت بیشتری داشت. این روش به طور موفقیت آمیزی برای حذف آهن (III) از آب شرب شهری، آب چاه، آب رودخانه و پساب صنعتی کاربرد دارد.

واژه‌های کلیدی: آهن (III)، خاک اره اصلاح شده، حذف، دی اتیلن تری آمین، همدمای لانگمیر، نمونه‌های آبی

۱- مقدمه

تولید فولاد، کک زغال سنگ، معادن و غیره حاوی مقادیر زیادی آهن است و ورود بیش از حد آهن موجب آلودگی محیط زیست می‌شود (Wang et al. 2008). مقادیر بالای آهن در آب، طعم، بو و ظاهر نامطلوبی ایجاد می‌کند (Kousalya et al. 2010). اگر چه آهن یک عنصر ضروری در بدن محسوب می‌شود، مصرف بیش از حد آن باعث اثرات سوء در سلامتی انسان می‌شود. مصرف زیاد آهن موجب مسمومیت شدید با آهن، آسیب به دستگاه گوارش و کبد می‌شود (Kousalya et al. 2010). بنابراین حفظ

یون‌های فلزات سنگین، مواد مضر هستند که در پساب‌های صنایع مختلف وجود دارند. حضور روز افزون فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی یکی از نگرانی‌های مهم محیط زیستی است (Soliman Aboul-Magd et al. 2011). آب‌های سطحی و زیرزمینی مهم‌ترین منابع آب آشامیدنی هستند (Wang et al. 2008). آهن یکی از فلزات سنگین و چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین است که اهمیت زیادی در بیوسفر دارد. پساب صنعتی مانند

۲- روش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها و مواد شیمیایی

برای اندازه‌گیری جذب اتمی آهن، از دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی سری ICE ۳۰۰۰ ساخت کشور آمریکا، در طول موج مخصوص این فلز (۲۴۸/۳ نانومتر) استفاده شد. تعیین pH با استفاده از pH متر ATC مدل GP353 ساخت ژاپن انجام شد. برای تهیه محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آهن (III)، مقدار ۰/۸۶۴ گرم از نمک سولفات آهن آمونیاکی محصول مرک^۳ آلمان در ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ حل شد و سپس در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد. تمامی محلول‌های دارای غلظت کمتر، با رقیق‌سازی در بالن ژوژه‌های مورد نظر از این محلول مادر تهیه شد.

۲-۲- آماده‌سازی جاذب

برای آماده‌سازی جاذب، ابتدا خاک اره پس از شست‌وشوی فراوان با آب شهر و سپس با آب مقطر در یک آون در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز نگهداری شد تا کاملاً خشک شود. سپس به وسیله دستگاه خردکن آسیاب شد و از الک ۰/۵ میلی‌متری گذرانده شد. در مرحله بعد به نمونه‌های ۵ گرمی از این خاک اره، ۷۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک غلیظ افزوده شد و پس از ۲ ساعت اسیدکلریدریک اضافی توسط کاغذ صافی خارج شده و سپس ۳۰ میلی‌متر دی‌اتیلن‌تری‌آمین اضافه شد و بعد از گذشت ۲ ساعت جاذب فوق با آب مقطر شست‌وشو شد تا جایی که کاملاً عاری از دی‌اتیلن‌تری‌آمین شود. پس از آن در آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۸ ساعت خشک شد (Elhami & Sharifi 2014).

۲-۳- روش کار

برای انجام فرایند حذف آهن از محلول‌های آبی، با استفاده از خاک اره اصلاح شده، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی آهن (III) به غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH مورد نظر، به ارلنی حاوی ۰/۲ گرم خاک اره اصلاح شده اضافه شد. ارلن‌ها بر روی شیکر با دور ۱۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و تکان داده شد. بعد از آن مخلوط درون ارلن، با کاغذ صافی، صاف شده و غلظت آهن (III)

تعداد آهن در بدن برای سلامت انسان ضروری است (Ahmed 2011).

سازمان بهداشت جهانی^۱، میزان مجاز آهن در آب آشامیدنی را ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (Khalil et al. 2013).

تاکنون روش‌های مختلفی مانند: تعویض یون (Aboul- 2012)، Magda & Alhaddad کاهش (Papassiopi et al. 2010)،

انعقادالکترونی (Vasudevan et al. 2009)، غشاه (Habib et al. 2016)، Kasim et al. 2017، اسمز معکوس (Aly et al. 2012) و

جذب سطحی به منظور حذف یون‌های آهن (III) به کار برده شده است. جذب سطحی به علت دارا بودن مزایایی چون سادگی عملکرد

و تنوع زیاد جاذب، یک روش مؤثر در حذف انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین است. جاذب‌های مختلفی به منظور حذف

یون‌های آهن (III) گزارش شده است که از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: نانو ذرات پلیگرسکیت^۲ (Middea et al. 2013)،

باگاس نیشکر (Soliman et al. 2011)، کیتوسان اصلاح شده (Wang et al. 2008; Kousalya et al. 2010; Khalil et al. 2008)

(Namdeo & Baipai 2013)، خاک اره اصلاح شده با الیزارین رد اس و همچنین اریوکروم بلک تی (Ahmed 2011)،

پودر نانو آلومینیوم اکسید (Mahmoud 2015)، نانورس اصلاح شده (Bhattacharyya & Gupta 2009; Natkanski et al. 2013)،

ارگانوسیلیکای اصلاح شده (Kumar Rana et al. 2012) و کربن اکتیو اصلاح شده (Ucer et al. 2005).

مهم‌ترین معایب روش جذب سطحی ظرفیت کم بعضی از جاذب‌ها، قیمت بالای آنها، مشکل بودن احیای دوباره جاذب‌ها و

مشکلات زیست محیطی آنهاست (Han et al. 2008). در سال‌های اخیر توجه زیادی به جاذب‌های طبیعی به ویژه ضایعات کشاورزی

شده است. از آنجایی که این ضایعات جزئی از طبیعت می‌باشند، دوستدار محیط زیست بوده و همچنین ارزان قیمت و در دسترس

هستند.

در این پژوهش خاک اره به‌عنوان مهم‌ترین ضایعات صنعت چوب انتخاب شد و با یک آمین اصلاح شد. از خاک اره اصلاح

شده برای حذف یون‌های آهن (III) استفاده شد و عوامل فیزیکی و شیمیایی مؤثر در حذف، بهینه‌سازی شد.

¹ World Health Organization (WHO)

² Palygorskite nanoparticles

³ Merck

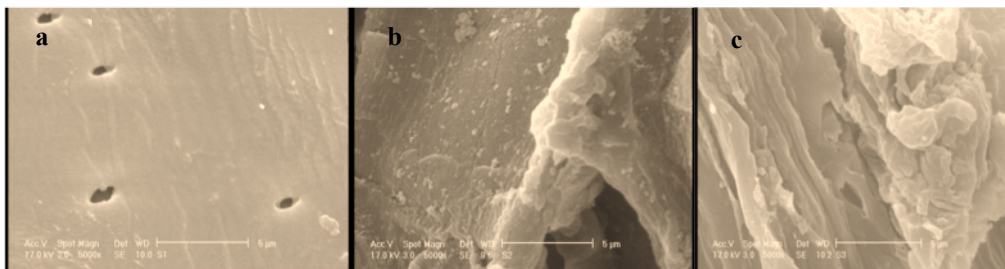


Fig. 1. SEM images of a) sawdust b), sawdust + HCl c), modified sawdust by diethylenetriamine

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) خاک اره (b)، خاک اره اسیدی شده (c) و خاک اره اصلاح شده

با دی اتیلن تری آمین با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر

۳-۲- بررسی اثر عوامل مؤثر بر حذف آهن (III)

۳-۲-۱- بررسی اثر pH

شکل ۲ نتایج تأثیر pH محلول نمونه بر حذف آهن را نشان می‌دهد. برای بهینه‌سازی pH از محلول‌های آهن با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. در pH بیشتر از ۳/۵ رسوبات ریزی در محلول مشاهده می‌شد که علت آن تشکیل هیدروکسید آهن بود لذا pH ۱/۵ تا ۳/۵ مورد مطالعه قرار گرفت. مطابق شکل ۲، pH برابر ۳ به‌عنوان بهینه انتخاب شد. بعضی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه جذب سطحی آهن (III) دارای pH بهینه نزدیک به ۳ می‌باشند (Khalil et al. 2013; Soliman et al. 2011; Mahmoud 2015; Natkanski et al. 2013)

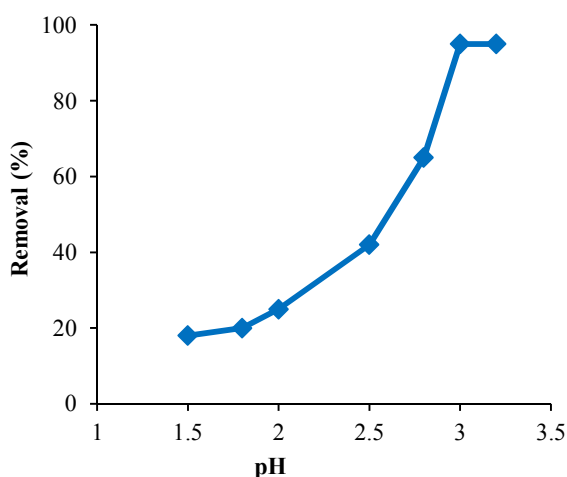


Fig. 2. Effect of pH on Fe (III) removal

(Volume= 100 ml., Initial Fe (III) conc. = 50 mg/L, adsorbent dose = 2.0 g /L, Contact time= 30 min, shaker speed= 100 rpm)

شکل ۲- تغییرات درصد حذف در pH های مختلف (شرایط: حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، غلظت آهن (III) ۵۰ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دور شیکر ۱۰۰ دور در دقیقه، دز جاذب ۲/۰ گرم بر لیتر)

این محلول به‌وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد و خروج آهن (III) محاسبه شد. لازم به ذکر است انجام کلیه آزمایش‌ها در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس و با سه بار تکرار بوده است.

۳- نتایج و بحث

خاک اره توسط دی‌اتیلن‌تری‌آمین اصلاح شد. حضور گروه‌های آمینی بر روی این جاذب موجب شد این جاذب توانایی زیادی در حذف فلزات سنگین و به‌ویژه آهن (III) داشته باشد. پژوهش‌های اولیه نشان داد که جاذب اصلاح شده قادر است بیش از ۸۰ درصد آهن را حذف کند در صورتی که خاک اره چنین توانایی را نداشت و فقط حدود ۳۰ درصد آهن در شرایط یکسان حذف شد. به‌منظور افزایش کارایی جاذب اصلاح شده، شرایط مختلف شیمیایی و فیزیکی بهینه‌سازی شد.

۳-۱- نتایج تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

تصاویر SEM خاک اره، خاک اره اسیدی شده و خاک اره اصلاح شده با دی‌اتیلن‌تری‌آمین در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱- a مربوط به خاک اره است که دارای یک سطح تقریباً صاف با تعدادی منافذ ریز است. به‌نظر می‌رسد بعد از اسیدی شدن ساختار خاک اره شکسته شده و میکروپورهایی در سطح آن ایجاد شده است (شکل ۱- b). پس از ساخت خاک اره اصلاح شده، تراکم پوره‌ها بسیار بیشتر شده است (شکل ۱- c). بنابراین ظرفیت جذب سطحی در خاک اره اصلاح شده افزایش یافته است زیرا جذب سطحی یک پدیده سطحی است و افزایش سطح باعث افزایش ظرفیت جذب سطحی می‌شود.

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

دیگر روش‌ها دارای زمان تماس کوتاه‌تری است و این از مزایای مهم این روش است.

۳-۲-۴- بررسی اثر غلظت اولیه آهن (III)

در تمامی آزمایش‌های انجام گرفته، از محلول‌های با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. برای بررسی توانایی این روش در خروج آهن (III) با غلظت‌های دیگر در شرایط بهینه ارائه شده، غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۵ آمده است. نتایج حاکی از آن است که این جاذب امکان جذب بسیار زیادی در حذف آهن (III) دارد. به طوری که برای محلول بسیار غلیظ آهن (III) (غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) فقط با دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر در مدت کوتاه ۱۵ دقیقه به میزان بیش از ۵۰/۵±۰/۲ درصد آهن حذف شد. مقایسه این روش با روش‌های دیگر در جدول ۱، نشان می‌دهد که گستره غلظت این روش، از بعضی از روش‌ها بهتر (Natkanski et al. 2013) و به بعضی دیگر نزدیک است (Oztas et al. 2008).

۳-۲-۳- همدمای لانگمیر و فروندلیچ

در این پژوهش، همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای بررسی جذب سطحی آهن (III) بر روی خاک اراه اصلاح شده به کار گرفته شد. هرکدام از همدماها برای غلظت‌های اولیه ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در

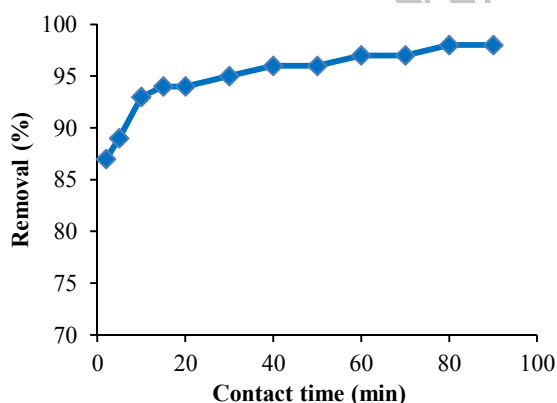


Fig. 4. Effect of contact time on Fe (III) removal (Volume= 100 ml., Initial Fe (III) conc.= 50 mg/L, pH =3, adsorbent dose=1.5 g/L, shaker speed=100 rpm)

شکل ۴- اثر زمان تماس روی خروج آهن (III)

(شرایط: حجم ۱۰۰ میلی لیتر، غلظت آهن (III) ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر، دور شیکر ۱۰۰ دور در دقیقه، pH برابر ۳)

۳-۲-۲- بررسی اثر دز جاذب

یکی از عوامل مهم در فرایند جذب سطحی مقدار جاذب مورد نظر است که هرچه از مقدار جاذب کمتری استفاده شود، مسلماً به صرفه‌تر خواهد بود به شرط آنکه کارایی لازم را داشته باشد. در این روش دز جاذب در گستره ۰/۱ تا ۴ گرم در لیتر بررسی شد. شکل ۳ نشان می‌دهد مقدار بسیار اندک جاذب به میزان ۰/۳ گرم در لیتر حدود ۸۰/۰±۰/۲ درصد آهن را از محلول آبی را حذف می‌کند که این بیانگر کارایی بسیار بالای جاذب است. اما برای آنکه حذف بالای ۹۰±۰/۳ درصد صورت گیرد به ۱/۵ گرم در لیتر جاذب نیاز است. بنابراین در مراحل بعدی از ۱/۵ گرم در لیتر جاذب استفاده شد.

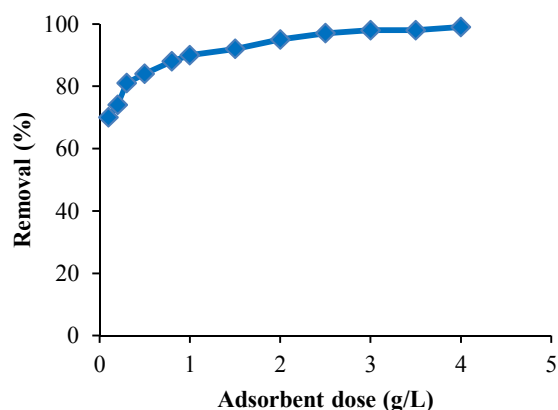


Fig. 3. Effect of adsorbent dose on Fe (III) removal (Volume=100 ml, Initial Fe (III) conc.= 50 mg/L, pH =3, Contact time= 30 min, shaker speed=100 rpm)

شکل ۳- اثر مقادیر مختلف جاذب روی خروج آهن (III)

(شرایط: حجم ۱۰۰ میلی لیتر، غلظت آهن (III) ۵۰ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دور شیکر ۱۰۰ دور در دقیقه، pH برابر ۳)

۳-۲-۳- بررسی اثر زمان تماس و دور شیکر

به منظور بررسی زمان تماس، بازه زمانی ۲ تا ۹۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌های انجام شده غلظت آهن ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول برابر ۳ و دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر بود. نتایج نشان داد که در زمان کوتاه ۲ دقیقه بیشتر از ۸۵/۱±۰/۲ درصد آهن حذف شد، اما برای حذف بیش از ۹۰/۰±۰/۳ درصد آهن (III)، زمان حداقل ۱۰ دقیقه لازم است (شکل ۴).

بنابراین در مراحل بعدی زمان تماس ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱، این روش در مقایسه با

جدول ۱- مقایسه روش حاضر با دیگر روش‌های جذب سطحی برای حذف آهن (III)

Table 1. Comparison of the proposed method with other adsorption methods for Fe (III) removal

Adsorbent	Con. of Fe(III) (mg/L)	Contact time (min)	Removal (%)	q _m (mg/g)	Ref.
Modified chitosan	280	150	Not given	243.54	5
Chitosan/(Polyvinyl Alcohol)/Zeolite Electrospun Composite Nanofibrous	1.12-56	Not given	99	6.16	9
Aluminum oxide Nanopowder	25-100	50	Not given	14.28	14
Modified Montmorillonite and Kaolinite	10-250	Not given	Not given	Mont. :22.6 Kaolinite: 9.3	15
Modified Montmorillonite and Kaolinite	10-50	300	55.4	Kaolinite: 9.7 Mont. :23.8	17
Raw and treated clinoptilolite	20-400	30-40	Not given	104.0	23
Bentonite and Coal bottom ash	536-3194	30	82	Bentonite : 1667 Coal bottom ash: 182	24
Dowex-Marathon resin	2800-8400	50	Not given	23860	25
Modified sawdust	5-300	15	~100	200.0	This study

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

که در آن

q_e ظرفیت جذب تعادلی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، K_L ثابت همدمای لانگمیر و q_m بیشترین مقدار ظرفیت جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. به منظور مطالعه ایزوترم لانگمیر منحنی تغییرات C_e/q_e در برابر C_e رسم شد (شکل ۶). ثابت‌های لانگمیر در جدول ۲ نشان داده شده است.

یکی دیگر از مدل‌های مهم در جذب سطحی، ایزوترم فروندلیچ است. این مدل یک مدل تجربی است که توسط معادله ۲ بیان می‌شود

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که در آن

K_f ثابت فروندلیچ است که بستگی به ظرفیت جذب سطحی توسط جاذب دارد. برای به دست آوردن پارامترهای این ایزوترم تغییرات log q_e نسبت به log C_e رسم شد که پارامترها در جدول ۲ قابل مشاهده است.

لیتر، در شرایط بهینه شده قبلی، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۲۵±۲ درجه سلسیوس به دست آمد. ایزوترم لانگمیر برای جذب سطحی بر روی سطوح کاملاً همگن همراه با برهمکنش ناچیز بین ملکول‌های جذب شده به کار می‌رود. مدل جذب لانگمیر بر اساس معادله ۱ بیان می‌شود

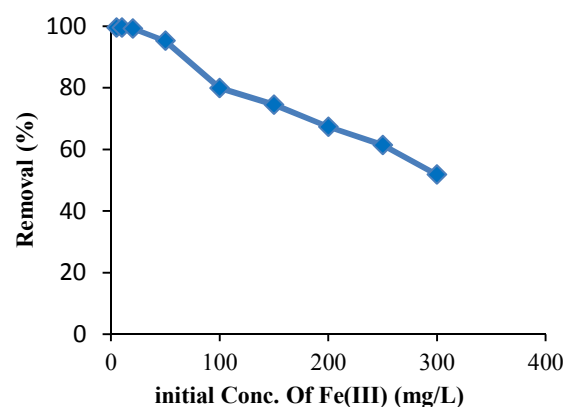


Fig. 5. Effect of the initial Fe (III) concentration on Fe (III) removal

(Volume= 100 ml., Contact time= 15 min, pH =3, adsorbent dose=1.5 g/L, shaker speed=100 rpm.)

شکل ۵- اثر غلظت اولیه روی خروج آهن (III)

(شرایط: حجم ۱۰۰ میلی لیتر، دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر، دور شیکر

۱۰۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH برابر ۳)

در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند و k_1 ثابت سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول است. به منظور بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، تغییرات $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم شد. فرم خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۴)$$

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با رسم خطی $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به دست می‌آید. k_2 ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر حسب گرم در میلی‌گرم در دقیقه و q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم از عرض از مبدأ و شیب معادله به دست می‌آید. در این پژوهش مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای غلظت‌های ۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد. نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به جدول مقدار R^2 مطلوب است و مقادیر q_e محاسبه شده و آزمایش شده بسیار به یکدیگر نزدیک‌اند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که داده‌ها از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌نمایند.

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی آهن بر روی خاک‌اره اصلاح شده

Table 3. Kinetic parameters for Fe (III) adsorption on modified sawdust

Pseudo- First -order equation				
Concentration (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
50	32.34	0.036	2.11	0.877
200	98.33	0.025	13.36	0.778
Pseudo-second-order equation				
Concentration (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
50	32.34	0.137	32.25	0.999
200	98.33	0.012	100	0.999

۳-۴- حذف آهن در نمونه‌های واقعی

برای مطالعه نمونه‌های واقعی، چهار گونه آب شامل آب شرب شهری، آب رودخانه، آب چاه و پساب صنعتی انتخاب شد. ابتدا در تعیین غلظت آهن (III) نمونه‌های فوق، مشخص شد به جز پساب صنعتی که دارای ۰/۵۸ میلی‌گرم در لیتر آهن (III) است، در بقیه

۳-۳- بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب به‌منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرایند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای مطالعات سینتیک جذب سطحی به‌کار می‌روند.

معادله شبه مرتبه اول توسط لاگرگرن در سال ۱۸۹۸ بیان شد. معادله ۳ به صورت وسیعی در جذب سیستم‌های مایع روی بستر جامد استفاده شده است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (۳)$$

که در آن

q_e و q_t به ترتیب مقدار یون جذب شده به ازای واحد جرم جاذب

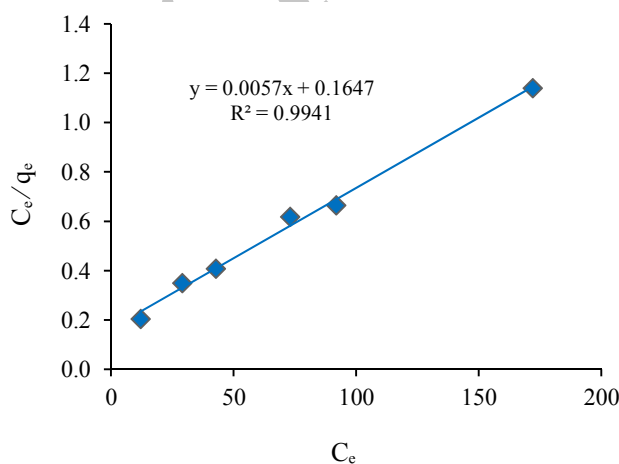


Fig. 6. Langmuir isotherm for Fe (III) adsorption on modified sawdust

شکل ۶- همدمای لانگمیر برای جذب سطحی آهن (III) روی خاک‌اره اصلاح شده

جدول ۲- پارامترهای همدمای فروندلیچ و لانگمیر برای جذب سطحی آهن بر روی خاک‌اره اصلاح شده

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Fe (III) adsorption on modified sawdust

Langmuir isotherm parameters			Freundlich isotherm parameters	
q_m (mg/g)	k_l (L/mg)	R_L	K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$)	n
200.0	0.03	0.40	24.70	2.77

شد و بعد از آن در شرایط بهینه ذکر شده عمل حذف انجام شد. جذب محلول صاف شده با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد و درصد خروج آهن (III) محاسبه شد که در تمامی موارد خروج آهن (III) به میزان بالای ۹۳ درصد به دست آمد و این بیانگر کارایی جذب در حذف آهن از نمونه‌های واقعی است (جدول ۴).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک روش ساده، سریع، مؤثر و دوستدار محیط زیست برای حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی توسعه یافت. نتایج نشان داد که خاکاره اصلاح شده با دی‌اتیلن‌تری‌آمین، می‌تواند به‌عنوان یک جاذب بسیار مؤثر برای حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی مختلف مورد استفاده قرار گیرد. عکس‌های SEM به روشنی نشان داد که بعد از اصلاح، تعداد زیادی پرز در سطح جاذب تولید شده است. تولید پرز در سطح جاذب به معنی افزایش سطح جاذب می‌باشد؛ از آنجایی که فرایند جذب سطحی ارتباط مستقیم با سطح جاذب دارد، بنابراین افزایش سطح جاذب موجب افزایش کارایی جاذب می‌شود. از طرف دیگر دی‌اتیلن‌تری‌آمین متصل شده به خاکاره، دارای اتم‌های N است که یک نقش کلیدی در اتصال به آهن (III) دارند. به این دلایل می‌توان گفت که این جاذب شرایط فیزیکی و شیمیایی بسیار مناسبی برای حذف آهن (III) از نمونه‌های آبی دارد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه $95/0 \pm 0/3$ درصد آهن (III) به غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و حدود $10/0 \pm 0/5$ درصد آهن (III) به غلظت ۵ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر حذف شد. از مزایای مهم این روش زمان کوتاه آن است. بیشترین ظرفیت جذب سطحی به دست آمده از معادله لانگمیر ۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم بود که نسبت به بعضی از روش‌های مقایسه شده بیشتر است. بنابراین این جاذب برای جداسازی و حذف آهن (III) بسیار مؤثر است.

References

- Aboul-Magda, A.A.S. & Al-Haddad, O.A., 2012, "Kinetics and mechanism of ion exchange of Fe^{3+} , Cd^{2+} and Na^+/H^+ on Lewatite S-100 cation exchanger in aqueous and aqueous-detergent media", *J. Saudi Chem. Soci.*, 16, 395-404.
- Ahmed, S.A., 2011, "Batch and fixed-bed column techniques for removal of Cu(II) and Fe(III) using carbohydrate natural polymer modified complexing agents", *Carbohydr. Polym.*, 83, 1470-1478.
- Bhattacharyya, K.G. & Gupta, S.S., 2008, "Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO-kaolinite and ZrO-montmorillonite surfaces in aqueous medium", *Colloid Surface A*, 317, 71-79.

جدول ۴- حذف آهن(III) از نمونه‌های واقعی (شرایط: حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، دز جاذب ۱/۵ گرم در لیتر، دور شیکر ۱۰۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH برابر ۳)

Table 4. Fe (III) removal from real samples (Volume=100 mL., absorbent dose=1.5 g/l, shaker speed=100 rpm, contact time=15 min., pH=3)

Sample	Added (ng/mL)	Found ^a (ng/mL)	Recovery (%)
Tap water	0	Not detected	~ 100
	50	detected	~ 100
	100	Not detected	93.9
River water 1	0	Not detected	~ 100
	50	detected	~ 100
	100	Not detected	95.6
River water 2	0	Not detected	~ 100
	50	detected	~ 100
	100	Not detected	93.8
Well water	10	Not detected	~ 100
	50	detected	~ 100
	100	Not detected	98.5
Industrial wastewater	10	Not detected	~ 100
	50	detected	~ 100
	100	Not detected	93.2
		detected	6.8±0.2

نمونه‌ها غلظت آهن در زیر حد تشخیص بود.

با توجه به اینکه برای تهیه نمونه‌ها، لازم است مقدار نمونه حقیقی درصد قابل توجهی از حجم کل ظرف باشد، در این روش بجای به حجم رساندن محلول‌های مختلف توسط آب مقطر، محلول‌ها به وسیله آب شهر دزفول، آب رودخانه دز، آب رودخانه سیمره خرم‌آباد، آب چاه و پساب کارخانه صنعتی به حجم رسانده

- Bhattacharyya, K.G. & Gupta, S.S., 2009, "Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution", *Appl. Clay Sci.*, 46, 216-221.
- Elhami, Sh. & Sharifi, M., 2014, "Development of an efficient procedure for the preconcentration of copper(II) after solid phase extraction on modified sawdust", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 28(3), 321-328
- Habiba, U., Afifi, A.M., Salleh, A. & Chin Ang, B., 2017, "Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr^{6+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} ", *Journal of Hazardous Materials*, 322, 182-194.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W. & Wang, Y., Li, Y. & Zou, L., 2008, "Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode", *Bioresource Technol.*, 99, 2938-2946.
- Kasim, N., Mohammad, A.W. & Sheikh Abdullah, S.R., 2016, "Performance of membrane filtration in the removal of iron and manganese from Malaysia's groundwater", *Membr. Water Treat.*, 7(4), 277-296.
- Khalil, M.M.H., Al-Wakeel, K.Z., Abd El Rehim, S.S. & Abd El Monem, H., 2013, "Efficient removal of ferric ions from aqueous medium by amine modified chitosan Resins", *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 566-573.
- Kousalya, G.N., Rajiv Gandhi, M., Sairam Sundaram, C. & Meenakshi, S., 2010, "Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III)", *Carbohydr. Polym.*, 82, 594-599.
- Kumar Rana, V., Selvaraj, M., Parambadath, S., Chu, S.W., Park, S.S., Mishra, S., et al., 2012, "Heterocyclic tri-urea isocyanurate bridged groups modified periodic mesoporous organosilica synthesized for Fe(III) adsorption", *J. Solid State Chem.*, 194, 392-399.
- Aly, M. A.S., Kamel, M.M., Hamdy, A., Mohammed, K.Z. & Abbas, M.A., 2012, "Reverse osmosis pretreatment: removal of iron in groundwater desalination plant in shupramant-Giza - A case study", *Curr. World Environ.*, 7(1), 23-32
- Mahmoud, M. A., 2015, "Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution", *Beni-Suef Univ. J. Bas. Appl. Sci.*, 4, 142-149
- Marcu, C., Axente, D. & Balla, A., 2016, "Study of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin, as a rate determining step of the U(IV) oxidation in 235U enrichment column", *Journal of Radioanal. Nucl. Chem.*, 308, 179-185.
- Middea, A., Fernandes, T.L.A.P., Neumann, R., Gomes, O.F.M. & Spinelli, L.S., 2013, "Evaluation of Fe(III) adsorption onto palygorskite surfaces", *Appl. Surf. Sci.*, 282, 253-258.
- Namdeo, M. & Bajpai, S.K., 2008, "Chitosan-magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe(III) from aqueous solutions", *Colloid Surface A*, 320, 161-168.
- Natkański, P., Kuśtrowski, P., Białas, A., Piwowska, Z. & Michalik, M., 2013, "Thermal stability of montmorillonite polyacrylamide and polyacrylate nanocomposites and adsorption of Fe(III) ions", *Appl. Clay Sci.*, 75-76, 153-157.
- Orakwue, E.O., Asokbunyarat, V., Rene, E.R., Lens, P.N.L. & Annachhatre, A., 2016, "Adsorption of iron(II) from acid mine drainage contaminated groundwater using coal fly ash, coal bottomAsh, and bentonite clay", *Water Air Soil Pollut.*, 227, 74-86.
- Oztas, N.A., Karabakan, A. & Topal, O., 2008, "Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 111, 200-205.
- Papassiopi, N., Vaxevanidou, K. & Paspaliaris, I., 2010, "Effectiveness of iron reducing bacteria for the removal of iron from bauxite ores", *Miner. Eng.*, 23, 25-31.
- Soliman Aboul-Magd, A.A., Al-Rashed Al-Husain, S. & Ahmed Al-Zahrani, S., 2011, "Batch adsorptive removal of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) ions in aqueous and aqueous organic-HCl media by Dowex HYRW2-Na polisher resin as adsorbents", *Arab. J. Chem.*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.002
- Soliman, E.M., Ahmed, S.A. & Fadl, A.A., 2011, "Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe(III) and heavy-metal ions from natural water samples", *Arab. J. Chem.*, 4, 63-70.
- Ucer, A., Uyanik, A., Cay, S. & Ozkan, Y., 2005, "Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption", *Separat. Purif. Technol.*, 44, 11-17.
- Vasudevan, I. S., Jayaraj, J., Lakshmi, J. & Sozhan, G., 2009, "Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies", *Korean Journal of Chem. Eng.*, 26(4), 1058-1064.
- Wang, M., Xu, L., Zhai, M., Peng, J., Li, J. & Wei, G., 2008, " γ -ray radiation-induced synthesis and Fe(III) ion adsorption of carboxymethylated chitosan hydrogels", *Carbohydr. Polym.*, 74, 498-503.