

جذب زیستی فلوراید از محیط‌های آبی با استفاده از زائادات سیب

منصور ضرابی^۱ (M.Sc)، محمد نوری سپهر^۱ (Ph.D)، محسن امرالهی^۲ (M.Sc)، محمود تقوی^{۳*} (M.Sc)

۱- دانشگاه علوم پزشکی البرز، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۲- دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۳- دانشگاه علوم پزشکی زابل، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

چکیده

سابقه و هدف: فلوراید یک عنصر ضروری در غلظت‌های پایین در آب آشامیدنی می‌باشد. از سوی دیگر، مقادیر بیش از حد فلوراید می‌تواند باعث تعدادی مشکلات نظیر فلوروزیس دندانی و فلورونوزیس استخوانی شود. از این رو این مطالعه با هدف کاربرد زائادات سیب به منظور حذف فلوراید از محیط‌های آبی انجام شد. مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، زائادات سیب با H_2O_2 (۳۰ wt %) اصلاح شد و به منظور حذف فلوراید مورد آزمایش قرار گرفت. در آزمایشات ناپیوسته، اثر برخی متغیرها نظیر (۲-۱۰) pH، جرم جاذب (۱۰-۲) g/l، غلظت اولیه فلوراید (۲۰-۵) mg/l و زمان تماس (۱-۲۱۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شدند. یافته‌ها: بیش‌ترین حذف فلوراید از محیط‌های آبی با زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۸۶/۷ و ۸۹ درصد بود. حداکثر میزان حذف (۹۲ و ۹۵/۴ درصد برای زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با H_2O_2) در دوز جاذب ۱۰ g/l، pH=۶، زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت فلوراید ۱۰ mg/l حاصل شد. مطابق نتایج مدل‌های سینتیکی مختلف، سینتیک شبه درجه دو به خوبی با فرآیند جذب فلوراید با استفاده از زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با H_2O_2 مطابقت دارد (۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۲). داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم لانگمویر (۰/۸۱۷) R_2 مطابقت داشتند. نتیجه‌گیری: اصلاح زائادات سیب با H_2O_2 راندمان حذف را بهبود بخشید. می‌توان از زائادات سیب به عنوان یک جاذب موثر در حذف فلوراید از محیط‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: فلوراید، جذب

مقدمه

غلظت‌های بالای فلوراید در آب آشامیدنی قرار می‌گیرند [۴،۲]. فلوروزیس دندانی و اسکلتی از جمله متداول‌ترین علائم مواجهه مزمن با فلوراید هستند که می‌تواند منجر به تغییر شکل دائم استخوان‌ها و مفاصل شود [۵]. این بیماری در کشورهای مختلفی مانند هند، آرژانتین، انگلیس، آفریقای جنوبی، ایالات متحده آمریکا، نروژ، مکزیک و چین گزارش شده است [۲]. دیگر اثرات غلظت بالای فلوراید در آب شامل

فلوروز از جمله ترکیبات محلول در آب می‌باشد که در غلظت‌های کم ضروری بوده و در غلظت زیاد زیان‌آور است [۱]. غلظت‌های رهنمودی این عنصر در محدوده ۰/۵-۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد که در این غلظت برای سلامتی بدن ضروری می‌باشد [۳،۲]. بیش از ۲۰۰ میلیون نفر در سراسر جهان، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، تحت تاثیر

ظرفیت جذب زائادات آب میوه‌گیری پرتقال اصلاح شده با Zr (IV)، Ce (IV) و Al (III) به ترتیب برابر ۰/۹، ۰/۸۵ و ۰/۹۷ است و فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر ($R_2=0/99$) پیروی می‌کند [۱۲].

اکثر شهرهای ایران از آب زیرزمینی استفاده می‌کنند که با توجه به اثرات بهداشتی نامطلوب ناشی از ازدیاد فلوراید در آب و وجود این عنصر در غلظت‌های بالاتر از حد استاندارد در آب‌های زیرزمینی [۳]، بررسی روش‌های آسان و کم‌هزینه به منظور حذف این عنصر از آب ضروری به نظر می‌رسد. لذا این مطالعه با هدف ارزیابی پتانسیل کاربرد زائادات سیب که به‌عنوان یک ماده زائد در کارخانجات آب‌میوه‌گیری تولید می‌شود، در حذف فلوراید از آب آشامیدنی انجام شد.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد و وسایل مورد نیاز. محلول اسپاندز (SPANS)، جهت اندازه‌گیری یون فلوراید، از شرکت هاک آمریکا و دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده در طول تحقیق از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. به منظور تهیه محلول‌های حاوی فلوراید از فلوراید سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. اندازه‌گیری فلوراید در نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR-5000 ساخت شرکت HACH و در طول موج ۵۶۰ نانومتر انجام شد و از pH متر مدل ۳۵۲۰ ساخت شرکت Jenway به منظور تعیین pH نمونه‌ها استفاده گردید.

آماده‌سازی جاذب. در این تحقیق زائادات سیب حاصل از فرآوری مواد اولیه در کارخانه لواشک‌سازی گلین واقع در کرج به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. جاذب مورد نظر بدون انجام عملیات خردسازی و مش‌بندی مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدای کار، زائادات سیب خام به مدت ۲۴ ساعت در فور در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید و سپس برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اصلاح زائادات سیب از پراکسید هیدروژن استفاده گردید. اصلاح جاذب بدین ترتیب بود که ابتدا یک بشر با حجم یک

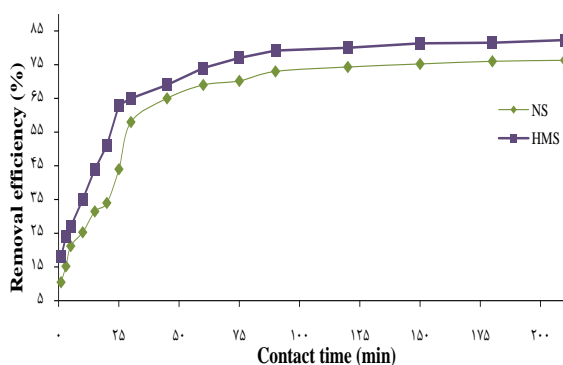
ایجاد سرطان، استئواسلکر، اختلالات عصبی، کاهش رشد و کاهش بهره‌دهی می‌باشند [۶]. غلظت بالای فلوراید در برخی از مناطق ایران شامل بندرعباس، بندر لنگه، قشم، اردکان، همدان، تهران، اصفهان، بوشهر، خراسان، زابل، زاهدان و بوشهر گزارش شده است [۳].

روش‌های فلورایدزدایی بسیاری مانند اسمز معکوس، تقطیر خورشیدی، نانوفیلتراسیون، ترسیب و الکتروکواگولاسیون، الکترودیالیز و جذب سطحی وجود دارند. اما هر یک از این روش‌ها محدودیت‌ها و معایب خاص خود را دارند. به‌طور مثال، اسمز معکوس، علی‌رغم راندمان بالا، هزینه بهره‌برداری و نگهداری بالایی دارد و فرآیند تصفیه پیچیده‌ای است [۲]. تقطیر خورشید قادر به تولید حجم بالای آب آشامیدنی نیست و برای جوامع امروزی مناسب نمی‌باشد. در روش نانوفیلتراسیون، مواد شیمیایی نظیر $CaCO_3$ سبب ایجاد رسوب بر سطح فیلترها و غشاهای شده که نیاز به احیا با مواد شیمیایی نظیر اسید سیتریک و محلول آمونیاک دارد. معایب ترسیب شیمیایی و الکتروکواگولاسیون نیز شامل تولید مقادیر بالای آلاینده ثانویه و هزینه‌های بالا می‌باشد [۲]. در میان روش‌های ذکر شده، جذب سطحی یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف فلوراید از آب آشامیدنی محسوب می‌شود [۴]. هزینه طراحی و بهره‌برداری جذب سطحی پایین و کاربرد آن آسان است [۲]. محققان، جاذب‌های بسیاری از جمله پوشال برنج [۷]، زل زائد پرتقال [۸]، گل قرمز، زائادات پرتقال اصلاح شده با فلزات چندظرفیتی [۹]، گل کانوما [۱۰]، کربن فعال حاصل از پوشال برنج اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم [۱۱] و باقی‌مانده آب‌میوه‌گیری پرتقال [۱۲] را به منظور حذف فلوراید مورد بررسی قرار دادند. استفاده از زائادات پرتقال اصلاح شده با فلزات کمیاب در حذف فلوراید نشان داد که جذب فلوراید با استفاده از این جاذب‌ها سریع و وابسته به pH بوده و ماکزیم ظرفیت جذب برای زائادات پرتقال اصلاح شده با Sc (III)، Ho (III)، La (III) و Sm (III) به ترتیب ۰/۶، ۰/۹۲، ۱/۰۶ و ۱/۲۲ میلی‌مول بر گرم می‌باشد [۸]. در مطالعه دیگری مشخص شد که ماکزیم

شماره FD-4500. مطابق با کتاب روش‌های استاندارد برای آنالیزهای آب و فاضلاب استفاده گردید [۱۳]. برای این منظور، در حدود ۱۰ سی‌سی نمونه برداشت گردیده و به نمونه مورد نظر در حدود ۲ سی‌سی معرف اسپاندز اضافه گردیده و بعد از سپری شدن ۱ دقیقه زمان واکنش بین معرف و فلوراید موجود در نمونه، میزان فلوراید نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید.

نتایج

تاثیر زمان تماس. بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان جذب فلوراید در محدوده زمانی ۱-۲۱۰ دقیقه صورت گرفت. شکل ۱، یافته‌های این مرحله را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس تا زمان ۳۰ دقیقه، راندمان جذب به سرعت افزایش یافت و سپس تا زمان حدود ۷۵ دقیقه این افزایش با سرعت کم‌تری ادامه یافت. راندمان جذب برای زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده در زمان تماس ۵ دقیقه، به ترتیب برابر با ۱۰/۵ و ۱۸ درصد بود که با افزایش زمان تماس به ۲۱۰ دقیقه این میزان به ۷۶/۳ و ۸۲/۳ درصد رسید. با توجه به این‌که فرآیند جذب فلوراید در این مطالعه بعد از ۷۵ دقیقه افزایش قابل توجهی نداشت، این زمان به عنوان زمان تماس مناسب برای مراحل بعدی آزمایشات در نظر گرفته شد.



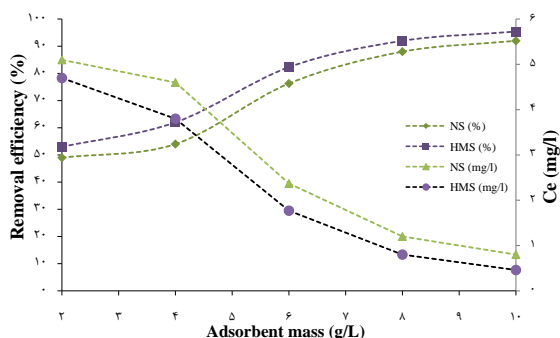
شکل ۱. تاثیر زمان تماس بر کارایی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده در حذف فلوراید (دوز جذب = ۶ گرم بر لیتر، pH=۶، غلظت فلوراید = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط = ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

لیتر از زائادات سیب مورد استفاده پر گردید و سپس در داخل بشر مورد نظر آن‌قدر محلول پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد) ریخته شد که زائادات سیب مورد استفاده خیس گردید. جاذب‌های خیس شده به مدت ۲۴ ساعت و در دمای اتاق در داخل آزمایشگاه قرار داده شده تا واکنش‌های لازم بین جاذب و مواد شیمیایی صورت بگیرد. به منظور حذف مواد شیمیایی واکنش نداده، جاذب‌های مورد نظر با آب بدون یون شسته شدند. در پایان جاذب‌های مورد استفاده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در داخل فور خشک گردیده و مورد استفاده قرار گرفتند [۱۱].

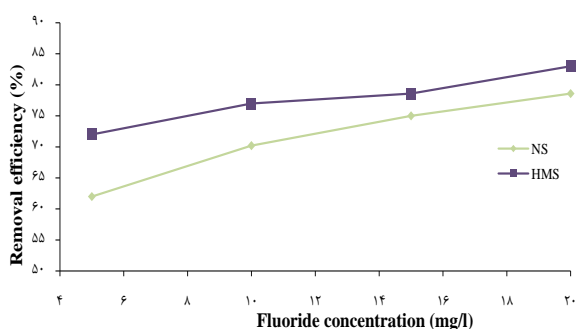
آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته. جامعه مورد بررسی در این مطالعه تجربی، نمونه‌های سنتتیک تهیه شده در غلظت‌های مختلف فلوراید می‌باشد که برای تهیه آن‌ها از آب مقطر استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل pH اولیه محلول (۱۰-۲)، زمان واکنش (۱۰-۲۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه جاذب (۱۰-۲ گرم در لیتر) و غلظت اولیه یون فلوراید (۲۰-۵ میلی‌گرم در لیتر) می‌باشند. ابتدا زمان تعادل تعیین گردید که بدین منظور محلول‌های حاوی فلوراید با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید و سپس بر روی شیکر، با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، به‌طور جداگانه در تماس با مقدار ۶ گرم بر لیتر از هر یک از جاذب‌های زائادات اصلاح نشده (NS) و زائادات سیب اصلاح شده با پراکسید هیدروژن (HMS) قرار گرفت. در حین آزمایش، در فواصل زمانی مختلف (۱-۲۱۰ دقیقه) از محلول‌ها نمونه‌برداری شد. به منظور جداسازی جاذب، نمونه‌ها ابتدا توسط فیلترهای واتمن با منافذ ۰/۴۵ میکرون صاف‌سازی شدند.

اندازه‌گیری فلوراید. به منظور آماده‌سازی محلول فلوراید، مقدار ۰/۲۲۲ گرم از ماده فلوراید سدیم را به ۱۰۰۰ سی‌سی آب بدون یون اضافه کرده و به این ترتیب محلول فلوراید با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه گردید. محلول‌های مورد استفاده برای انجام آزمایشات با رقیق‌سازی مقدار مناسب از محلول اصلی آماده شدند. جهت اندازه‌گیری یون فلوراید از روش اسپاندز به

درصد است که با افزایش غلظت فلوراید به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر این میزان به ۷۸/۶ و ۸۳ درصد می‌رسد.



شکل ۳. تاثیر دوز جاذب بر کارایی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده در حذف فلوراید (pH=۶، زمان تماس = ۷۵ دقیقه، غلظت فلوراید = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط = ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

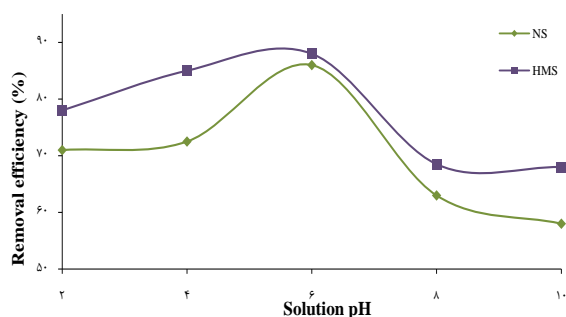


شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر کارایی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده در حذف فلوراید (دوز جاذب = ۶ گرم بر لیتر، pH=۶، زمان تماس = ۷۵ دقیقه، دمای محیط = ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

سینتیک فرآیند جذب فلوراید. سینتیک جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه یک، شبه درجه یک اصلاح شده، شبه درجه دو و ایلوویچ مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک جذب فلوراید در شکل ۵ نشان داده شده است. ضریب رگرسیون و ثابت‌های سینتیکی فرآیند نیز در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در مشاهده می‌شود بالاترین ضریب رگرسیون (R^2) مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه دو می‌باشد.

ایزوترم فرآیند جذب فلوراید. به منظور بررسی ایزوترم فرآیند جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده، داده‌های جذب با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین تطبیق داده شدند که نتایج آن‌ها در شکل ۶ و جدول ۲ آمده است.

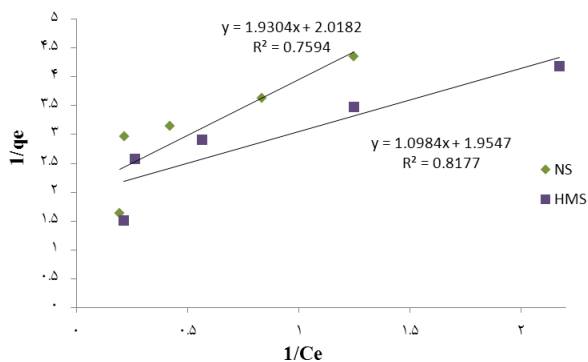
تاثیر pH. در این مرحله تاثیر pH در محدوده ۱۰-۲، بر روی کارایی جذب فلوراید از آب با استفاده از جاذب‌های مورد نظر بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول از ۲ به ۶، راندمان جذب افزایش می‌یابد و بعد از آن تا pH حدود ۱۰ راندمان سیر نزولی دارد. پایین‌ترین راندمان جذب در pH ۱۰ اتفاق افتاد و ماکزیم راندمان جذب برای زائادات اصلاح نشده (۸۶ درصد) و زائادات سبب اصلاح شده (۸۸ درصد) در pH حدود ۶ به‌دست آمد.



شکل ۲. تاثیر pH بر کارایی جاذب‌های مورد استفاده در حذف فلوراید (غلظت جاذب = ۶ گرم بر لیتر، زمان تماس = ۷۵ دقیقه، غلظت فلوراید = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای محیط = ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

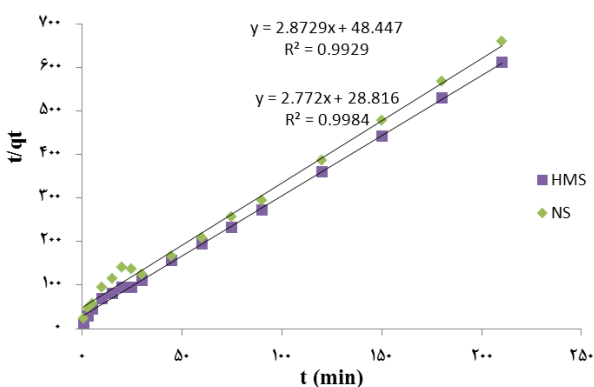
تاثیر دوز جاذب. تاثیر دوز جاذب در محدوده ۱۰-۲ گرم بر لیتر در جذب فلوراید مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، تاثیر دوز جاذب بر راندمان جذب فلوراید و میزان فلوراید جذب شده به ازای جرم جاذب را نشان می‌دهد. با افزایش دوز جاذب از ۲ گرم بر لیتر به ۱۰ گرم بر لیتر، راندمان جذب برای زائادات اصلاح نشده (از ۴۹ به ۹۲ درصد) و زائادات سبب اصلاح شده (از ۵۳ به ۹۵/۴ درصد) افزایش یافت که این افزایش تا دوز ۶ گرم بر لیتر سریع و سپس به‌کندی صورت گرفت.

تاثیر غلظت اولیه فلوراید. اثر غلظت اولیه فلوراید، در محدوده ۲۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر، بر راندمان جذب آن توسط زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فلوراید راندمان جذب افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که راندمان جذب در غلظت فلوراید اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر برای زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۶۲ و ۷۲



شکل ۶. مدل ایزوترمی لانگمویر فرآیند جذب فلوراید توسط زائدات

اصلاح نشده و اصلاح شده



شکل ۵. سینتیک شبه درجه دو فرآیند جذب فلوراید توسط زائدات

اصلاح نشده و اصلاح شده

جدول ۱. نتایج مربوط به سینتیک‌های مورد بررسی برای جذب فلوراید توسط زائدات اصلاح نشده و اصلاح شده

جاذب	ایلوویج			شبه درجه دو			شبه درجه یک اصلاح شده			شبه درجه یک		
	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	q_e (mg/g)	k_{lm} (l/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_l (l/min)	R^2
NS	۱۶/۱۲	۰/۰۶۳	۰/۹۲۴	۰/۳۵	۰/۱۷	۰/۹۹۲	۱/۴۹	۰/۰۴۱	۰/۷۱۱	۲/۲۶	۰/۴۵	۰/۷۹۷
HMS	۳۴/۱۲	۰/۰۶	۰/۹۴۹	۰/۳۶	۰/۲۶	۰/۹۹۸	۱/۵۹	۰/۰۳۹	۰/۷۵۱	۲/۶۴	۰/۴۲	۰/۷۵۴

جدول ۲. نتایج مربوط به ایزوترم‌های مورد بررسی برای جذب فلوراید توسط زائدات اصلاح نشده و اصلاح شده

جاذب	تمکین			فروندلیج			لانگمویر		
	q_m (mg/g)	k_f (L/mg)	R^2	n	k_f (mg/g(l/mg) ^{1/n})	R^2	q_m (mg/g)	b(L/mg)	R^2
NS	۰/۱۳۸	۹/۸۰	۰/۶۹۰	۲/۶۲	۴/۰۵	۰/۷۰۳	۰/۴۹	۱/۰۴	۰/۷۵۹
HMS	۰/۱۴۲	۵/۴۵	۰/۵۹۲	۲/۸۵	۳/۳۰	۰/۸۰۹	۰/۵۱	۱/۷۷	۰/۸۱۷

می‌توان به نیروی دافعه بین فلوراید و بار منفی سطح جاذب نسبت داد [۱۱].

راندمان جذب فلوراید با افزایش دوز جاذب افزایش یافت که این افزایش در ابتدا (تا دوز ۶ گرم بر لیتر) به سرعت و سپس به صورت تدریجی رخ داد. در دوزهای پایین جاذب، تعداد مکان‌های فعال جذب برای جذب فلوراید پایین بوده در حالی که تعداد مکان‌های جذب فعال هم‌راه با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد که منجر به افزایش راندمان جذب فلوراید می‌گردد [۱۵]. همان‌طور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، در دوزهای بالاتر از ۸ گرم بر لیتر برای غلظت فلوراید ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت باقی‌مانده فلوراید به خوبی به زیر ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر رسید. کاربرد سبوس برنج در فلورایدزدایی نشان داد که دوز بهینه برابر با ۱۰ گرم بر لیتر

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی تاثیر pH محلول بر راندمان جذب فلوراید با استفاده از زائدات اصلاح نشده و اصلاح شده با پراکسید هیدروژن نشان داد که بالاترین راندمان جذب فلوراید در حدود ۶ حاصل می‌شود. نوری‌سپهر و همکاران نیز حداکثر میزان جذب فلوراید بر روی پامیس اصلاح شده را در pH برابر با ۶ اعلام کردند [۱۴]. pH بهینه برای جذب فلوراید با استفاده از زائدات پرتقال و زائدات پرتقال اصلاح شده با آلومینیوم نیز به ترتیب حدود ۵ و ۵-۶ گزارش شده است [۸]. پایین بودن راندمان جذب فلوراید در pHهای کم‌تر از ۶ می‌تواند به رقابت بین رفتار جذب و تشکیل هیدروفلوریک اسید مرتبط باشد [۱۴، ۸]. pH محلول بعد از جذب فلوراید کاهش یافت که دلیلی بر تشکیل هیدروژن فلوراید در محلول است [۱۴]. کاهش راندمان حذف در pHهای قلیایی را

سینتیکی شبه درجه دو، بهترین مدل برای توصیف فرآیند جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با پراکسید هیدروژن است. از این رو فرآیند جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با پراکسید هیدروژن ممکن است یک فرآیند جذب شیمیایی شامل نیروهای والانس از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده باشد. واکنش‌های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم یک ماده اولیه پیش می‌روند [۱۷]. در سینتیک درجه دو فرض می‌شود که دو واکنش اتفاق می‌افتد. یکی از این واکنش‌ها سریع اتفاق می‌افتد و به تعادل می‌رسد و دیگری به کندی اتفاق می‌افتد و می‌تواند برای دوره‌های زمانی طولانی مدت ادامه یابد. این واکنش‌ها هم می‌توانند به صورت سری و هم به صورت موازی رخ دهند [۱۸]. جذب فلوراید بر روی نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-سلولز نیز از سینتیک شبه درجه دو پیروی کرد [۱۵].

با توجه به ضرایب رگرسیون (R^2) که در جدول ۱ آمده است، فرآیند جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با پراکسید هیدروژن از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین جذب فلوراید بر روی زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده به صورت جذب تک‌لایه‌ای صورت می‌گیرد. سطح جاذب یک‌نواخت است و جذب تنها در تعداد محدودی جایگاه‌های مشخص اتفاق می‌افتد که همه آن‌ها دارای سطح انرژی یکسانی هستند [۱۹]. جذب فلوراید با استفاده از زائادات پرتقال اصلاح شده با یون‌های فلزی چندظرفیتی (Sa, La, Al, Ti) نیز با ضریب رگرسیونی برابر با ۰/۹۹ از ایزوترم لانگمویر پیروی کرد [۹]. تحقیقات نشان دهنده است که جذب فلوراید با زائادات خشک و تازه آب‌میوه‌گیری پرتقال اصلاح شده با $Zr(IV)$ ، $Ce(IV)$ و $Al(III)$ از ایزوترم جذب لانگمویر ($R^2=0/99$) پیروی می‌کند [۱۲].

این مطالعه قابلیت کاربرد مواد زاید طبیعی کارخانجات لواشک‌سازی و آب‌میوه‌گیری (زائادات سیب) در حذف فلوراید از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان دادند که جاذب‌های تهیه شده از این ماده زائد بالاترین

می‌باشد که در این دوز، حداکثر حذف برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر فلوراید (۶۰ درصد) به دست می‌آید [۷].

آزمایشات نشان دادند که جذب فلوراید توسط جاذب‌های مورد مطالعه، در دقایق اولیه همراه با افزایش زمان تماس (تا ۳۰ دقیقه) به سرعت افزایش می‌یابد و در ادامه و تا زمان تماس ۷۵ دقیقه این افزایش با سرعت پایین‌تری ادامه می‌یابد. بعد از این زمان و تا زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، افزایش راندمان جذب بسیار کم و قابل چشم‌پوشی می‌باشد. جذب فلوراید با زائادات پرتقال اصلاح شده با فلزات خاکی کمیاب نیز نشان داد که سرعت جذب در دقایق اولیه بالا بوده و همراه با افزایش زمان به تدریج میزان جذب با سرعت کم‌تری ادامه یافته و در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه (۳ ساعت) به تعادل رسیده است [۸]. در مطالعه حاضر نیز زمان تعادل در حدود ۷۵ دقیقه مشاهده شده است. در مطالعه‌ای از سبوس برنج برای حذف فلوراید استفاده شده است که در آن مطالعه نیز زمان تعادل در حدود ۶۰ دقیقه مشاهده شده است. افزایش سریع میزان جذب در دقایق اولیه می‌تواند به وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب فعال در سطح جاذب مرتبط باشد که با افزایش زمان تماس، مکان‌های جذب فعال در دسترس پر شده و از تعداد آن‌ها کاسته می‌شود و در نتیجه سرعت جذب فلوراید کاهش می‌یابد [۷].

مطالعه اثر غلظت فلوراید بر راندمان جذب نشان داد که با افزایش غلظت فلوراید راندمان جذب افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند به این دلیل باشد که در غلظت‌های پایین‌تر فلوراید برخی مکان‌های سطحی فعال جاذب خالی مانده و جاذب هنوز به اشباع نرسیده است و با افزایش غلظت فلوراید این مکان‌های در دسترس پر می‌شوند. افزایش راندمان در غلظت‌های بالاتر فلوراید می‌تواند به علت افزایش نیروی محرکه ناشی از غلظت بالای فلوراید باشد [۱۶].

بررسی سینتیک فرآیند جذب فلوراید با استفاده از زائادات اصلاح نشده و اصلاح شده با پراکسید هیدروژن نشان داد که سینتیک این فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه دو (به ترتیب با R^2 برابر با ۰/۹۹۲ و ۰/۹۹۸) پیروی می‌کند. بنابراین مدل

منابع

- [1] Taghavi M, Yousefi Z, Jafari SJ, Hosseinzade E, Balarak D. Evaluation of Fluoride concentration in drinking water resource of the Gorgan villages, Northern Iran in 2010. 19TH International student congress of (bio) medical sciences; University Medical center groningen, The Netherlands 2012. p. 295.
- [2] Yadav AK, Abbassi R, Gupta A, Dadashzadeh M. Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecologic Engin* 2013; 52: 211-218.
- [3] Samadi MT, Nourozi R, Azizian S, Dadban Shahamat Y, Zarabi M. Servey impact of activated alumina in fluoride concentration peresent in water and appointment adsorption isotherm and kinetics. *Iran J Health Environ* 2009; 2: 224-231.
- [4] Alagumuthu G, Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. *Chem Engin J* 2010; 158: 451-457.
- [5] Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, Jaafarzadeh N, Esrafil A, Alaei L. Fluoride removal from water by adsorption using bagasse, modified bagasse and chitosan. *Iran J Health Environ* 2011; 4: 35-48.
- [6] Asgari G, Mohammadi AS, Mehralipour J, Ahmadzadeh A. Performance of fluoride adsorption by snail shell in aqueous. *Pajouhan* 2013; 11: 39-47.
- [7] Deshmukh WS, Attar SJ, Waghmare MD. Investigation on sorption of fluoride in water using rice husk as an adsorbent. *Nature Environ poll Technol* 2009; 8: 217-223.
- [8] Paudyal H, Pangeni B, Nath Ghimire K, Inoue K, Ohto K, Kawakita H, Alam S. Adsorption behavior of orange waste gel for some rare earth ions and its application to the removal of fluoride from water. *Chem Engin J* 2012; 195-196: 289-296.
- [9] Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Harada H, Alam S. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multi-valent metal ions. *J Hazard Mater* 2011; 192: 676-682.
- [10] Chen N, Zhang Z, Feng C, Li M, Chen R, Sugiura N. Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination* 2011; 268: 76-82.
- [11] Daifullah AA, Yakout SM, Elreefy SA. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *J Hazard Mater* 2007; 147: 633-643.
- [12] Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Ghimire KN, et al. Adsorptive removal of trace concentration of fluoride ion from water by using dried orange juice residue. *Chem Engin J* 2013; 223: 844-853.
- [13] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. CLESCERI L, GREENBERG A, EATON A, editors: American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment Federation; 1999.
- [14] Sepehr MN, Sivasankar V, Zarrabi M, Senthil Kumar M. Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies. *Chem Engin J* 2013; 228: 192-204.
- [15] Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites. *Carbohydr Polym* 2013; 92: 269-275.
- [16] Fouladi Tajar A, Kaghazchi T, Soleimani M. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. *J Hazard Mater* 2009; 165: 1159-1164.
- [17] Metcalf & Eddy I, Tchobanoglous G, Burton F, Burton F, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill Science Engineering; 2003.
- [18] Covelo EF, Andrade ML, Vega FA. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J Colloid Interface Sci* 2004; 280: 1-8.
- [19] Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari-adergani B, Cherati JY. Cadmium removal from aqueous solutions using L-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 22: 37-47.

راندمان خود را در pH حدود ۶ دارند که نشان می‌دهد برای کاربرد این جاذب برای حذف فلوراید از آب، اصلاح pH آب چندان ضروری به نظر نمی‌رسد. بنابراین نیاز به صرف هزینه نیز در این مورد نمی‌باشد. افزایش دوز جاذب سبب افزایش راندمان جذب فلوراید می‌گردد و دوز بهینه برای کاربرد زائدات اصلاح نشده و اصلاح شده برابر با ۶ گرم بر لیتر می‌باشد. افزایش زمان تماس و غلظت اولیه فلوراید به ترتیب سبب افزایش و کاهش راندمان جذب فلوراید شدند. سینتیک این فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه دو پیروی می‌کند و داده‌های جذب از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می‌کنند. به‌طور کلی این مطالعه نشان داد که زائدات اصلاح شده با پراکسید هیدروژن می‌تواند به‌خوبی برای جذب فلوراید از آب مورد استفاده قرار گیرد. علی‌رغم این‌که این جاذب از یک ماده زائد فرآیند تولید لواشک تولید می‌شود و تا حدودی کاهش هزینه‌ها را در بر دارد، با این وجود انجام تحقیقات بیش‌تر در زمینه بررسی قابلیت احیاء و بازیابی مجدد جاذب و دیگر جنبه‌های اقتصادی فرآیند ضروری به نظر می‌رسد. قابل ذکر است که در استفاده از تفاله سیب باید دقت کافی نمود تا قبل از استفاده از آن در فرآیند جذب سطحی، از رشد قارچ‌ها و جلبک‌های بر روی آن اجتناب گردد تا جذب سطحی فقط توسط تفاله سیب انجام گیرد. علاوه بر آن، سوختن تفاله سیب و به‌تدیل شدن آن به جسم سیاه رنگ در حین فرآیند خشک کردن می‌تواند موجب تداخل در اندازه‌گیری فلوراید گردد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی به شماره ۲۰۵۸۸۳۷ مصوب دانشگاه علوم پزشکی البرز می‌باشد. نویسندگان مقاله از دانشگاه علوم پزشکی البرز به خاطر حمایت مالی این طرح تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

Biosorption of fluoride by apple pulp from aqueous solution

Mansur Zarrabi (M.Sc)¹, Mohammad Noori Sepehr (Ph.D)¹, Mohsen Amrollahi (M.Sc)², Mahmoud Taghavi (M.Sc)^{*3}

1 – Dept. of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Alborz, Karaj, Iran

2 – Dept. of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

3 – Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

(Received: 2 Nov 2013; Accepted: 20 Sep 2014)

Introduction: Fluoride is an essential element at low concentrations in drinking water. On the other hands, excessive levels of fluoride can cause a number of problems such as dental fluorosis and skeletal fluorosis. Therefore, this study was carried out with the aim of application of apple pulp in order to fluoride removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: Apple pulp was modified with H₂O₂ (30 %wt) and were tested for fluoride removal. In batch experiments, effect of various parameters such as pH (2-10), adsorbent mass (2-10 g/L), initial fluoride concentration (5-20 mg/L) and contact time (1-120 min) were studied. In addition, experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms.

Results: Fluoride removal at optimum conditions was 86.7% and 89% for natural and H₂O₂-modified apple pulp, respectively. Maximum removal (92 and 95.4 for natural and H₂O₂-modified apple pulp) achieved at adsorbent dosage of 10 g/L. From the results of various kinetic models, pseudo-second-order model best describe the fluoride adsorption by natural and H₂O₂-modified apple pulp (R²= 0.992 and 0.998 respectively). The experimental adsorption data complied with Langmuir isotherm.

Conclusion: Modification of natural apple pulp with H₂O₂ improved the removal efficiency. Apple pulp could be employed as an effective adsorbent for the removal of fluoride ions from aqueous solutions.

Keywords: Fluoride, Adsorption

* Corresponding author. Fax: +98 54 32232177; Tel: +98 54 32232190

Taghavi66@yahoo.com

How to cite this article:

Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrollahi M, Taghavi M. Biosorption of fluoride by apple pulp from aqueous solution. koomesh. 2015; 16 (2) :213-219

URL http://koomeshjournal.semums.ac.ir/browse.php?a_code=A-10-1593-8&slc_lang=fa&sid=1