

## مقایسه کارآیی خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی جهت جذب فلوراید از محیط‌های آبی

محمد تقی صمدی<sup>۱</sup>، منیره طرلانی آذر<sup>۲</sup>، حلیمه الماسی<sup>۳</sup>، سمانه شانه ساز<sup>۳</sup>، رویا هراتی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

<sup>۳</sup> دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

\* نشانی نویسنده مسئول: همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، رویا هراتی

E-mail: Ghaed\_mir@yahoo.com

وصول: ۹۳/۰۶/۱۵، اصلاح: ۹۳/۱۲/۲، پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** غلظت فلوراید آب آشامیدنی یکی از پارامترهای مؤثر در سلامت است. بیش‌تر فلوراید مورد نیاز بدن از طریق آب آشامیدنی تأمین می‌شود. در غلظت‌های بالا یک ترکیب بسیار سمی و خطرناک برای سلامتی انسان است. در این مطالعه کارآیی خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی در جذب فلوراید از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی، در سال ۱۳۹۲ در دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد که با تأکید بر پارامترهای مؤثر از جمله pH (۴، ۷، ۱۰)، مقدار جاذب (۱۰، ۵، ۱ g/l)، غلظت اولیه فلوراید (۱۰، ۱۵، ۵ mg/l) و زمان تماس (۱۵-۱۲۰ min) انجام گردید. همچنین برای تعیین ویژگی‌های ساختاری هر دو جاذب از دستگاه پراش نگار اشعه X (XRD) و طیف سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. یافته‌ها: نتایج مورد مطالعه نشان داد که کارآیی جذب فلوراید با غلظت ۱۰ mg/l، با استفاده از خاک رس اصلاح شده ۹۵/۲٪ و خاک مارن آهکی حدود ۲۸/۷٪ بعد از زمان حدود ۶۰ دقیقه می‌باشد. همچنین زمان تعادل برابر ۶۰ دقیقه به دست آمد. سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم کاذب و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگموئر (R<sup>2</sup>=۰/۹۹۴) و (R<sup>2</sup>=۰/۹۹۰۷) تبعیت می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج آزمایش‌ها، می‌توان اظهار نمود که روش جذب سطحی به کمک خاک رس اصلاح شده به عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی جهت حذف فلوراید از منابع آبی باشد.

واژه‌های کلیدی: فلوراید، خاک رس، خاک مارن آهکی، محیط‌های آبی.

### مقدمه

و مضر آن بر روی سلامت انسان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فلوراید به طور طبیعی از طریق تجزیه رسوبات معدنی وارد منابع آب می‌شود. در مواقعی که مقدار آن در آب کم باشد باید به طور مصنوعی به آب

فلوئور یکی از عناصر تشکیل دهنده پوسته زمین است که در تعدادی از مواد معدنی و سنگ‌ها وجود دارد. فلوراید در آب آشامیدنی به دلیل اثرات مفید

حالی است که بر اساس رهنمودهای سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت فلوراید باید تا  $1/5 \text{ mg/l}$  در آب آشامیدنی محدود گردد. برطبق استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقدار حد مجاز فلوراید در آب آشامیدنی ایران باید بین  $1/5 \text{ mg/l}$  تا  $0/5$  باشد (۹). با وجود آنکه مقدار فلوراید در حد استاندارد برای جلوگیری از پوسیدگی دندان ضرورت دارد، در برخی از مناطق مقدار فلوراید به قدری زیاد است که باید قبل از مصرف آب، مقدار اضافی آن حذف شود (۱۰). برای مثال در جنوب کالیفرنیا مقدار فلوراید در آب های زیرزمینی بیش از  $5 \text{ mg/l}$  اندازه گیری گردیده و در شمال افریقا مقدار فلوراید در آب های زیر زمینی بیش از  $20 \text{ mg/l}$  می رسد (۱). در ایران در مناطقی از بندر عباس و جلفا، استان همدان و کردستان غلظت بالای فلوراید در آب آشامیدنی وجود دارد. بنابراین، حذف مقادیر اضافی فلوراید برای جلوگیری از ضایعات دندانی و اثرات دراز مدت آن ضرورت دارد. یافتن راهی برای حذف فلوراید بیش از مقدار استاندارد از آب آشامیدنی از اهداف مهم در پروژه های تأمین آب است. روش های مختلفی برای حذف فلوراید از آب آشامیدنی وجود دارد، مانند الکتروکواگولاسیون (۱۰) جذب بر آلومینای فعال، زغال استخوان (۱۱) ترسیب شیمیایی (۱۲)، رزین های تبادل یونی و فرآیندهای غشایی مانند اسمز معکوس (۱۳ و ۱۴)، الکترودیالیز (۱۵)، نانوفیلتراسیون (۱۶)، که هر کدام از این روش ها دارای مزایا و معایبی هستند و در مقیاس بزرگ از نظر اقتصادی بسیار پرهزینه می باشند. همچنین هزینه های عملیاتی و بهره برداری بالایی دارند که استفاده از آنها را محدود می کند. امروزه با پیشرفت تکنولوژی و دستیابی به روش های نوین استفاده از فرآیندهای جذب به منظور تهیه آب سالم و بهداشتی گسترش بسیاری یافته است. امروزه پژوهشگران به دنبال یافتن جاذب های ارزان قیمت و در دسترس هستند. مطالعات متعددی در زمینه حذف فلوراید توسط

اضافه گردد (۱). آلودگی منابع آب به فلوراید دارای دو منشأ اصلی است. منشأ طبیعی و منشأ انسانی (فعالیت های صنعتی انسانی). فلوراید به مقدار زیادی در مواد معدنی وجود دارد و می تواند از طریق فرسایش آبی وارد منابع آبی شده و باعث آلودگی منابع، به خصوص منابع زیرزمینی شود. همچنین با پیشرفت انسان و افزایش فعالیت های صنعتی، میزان فلوراید بیشتری وارد محیط زیست می شود. فلوراید به شکل گسترده ای در صنایعی نظیر نیروگاه های زغال سنگی، تولید شیشه و سرامیک، پالایش اورانیوم، تولید گرافیت های دارای درجه خلوص بسیار بالا، ساخت لاستیک و کود سازی، صنایع الکتروشیمیایی، الکترولیز آلومینا و غیره مورد استفاده قرار می گیرد و از طریق پساب این صنایع وارد محیط زیست می گردد. با توجه به آلودگی آب های زیر زمینی به ویژه در مناطق صنعتی ذکر شده، ضرورت توجه به حذف این آلاینده ها از آب های فوق الذکر حایز اهمیت می باشد (۲-۴).

آثار فیزیولوژیکی جذب مازاد فلوراید بر روی بدن انسان به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است (۵). غلظت های بالای فلوراید، متابولیسم عناصری مانند کلسیم و پتاسیم را در بدن تحت تأثیر قرار می دهد. متداول ترین علائم مزمن با فلوراید شامل فلوروزیس دندانی و اسکلتی (استخوانی) است که می تواند منجر به تغییر شکل دائم استخوان ها و مفاصل شود. سایر اثرات مواجهه با فلوراید مازاد از طریق آب آشامیدنی شامل لکه دار شدن دندان ها، آسیب به غدد درون ریز، تیروئید، کبد، نرم شدن استخوان ها، استخوانی شدن تاندون ها، و رباط ها و کاهش فضای داخلی بین مهر های ستون فقرات و مخصوصاً، اولین مهره گردن می باشد (۶ و ۷). مشکلات فلوراید در جوامع روستایی و شهرهای کوچک و به ویژه در کشورهای جهان سوم حادتر است (۸). سازمان بهداشت عمومی آمریکا حد بهینه غلظت فلوراید را در آب در محدوده  $0/7 - 1/2 \text{ mg/l}$  بیان کرده و این در

در محدوده‌ی زاویه  $5-70^\circ = 2\theta$  از دستگاه پراش اشعه تاکنون هیچ مطالعه‌ی بر روی حذف فلوراید با استفاده از خاک‌هایی با قدرت جذب بالا مانند خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی، گزارش نشده است. با توجه به مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر فلوراید در محیط زیست و تأثیر آن بر سلامتی انسان و نیز با توجه به مزایای روش جذب سطحی و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش فلوراید مدنظر است. هدف از این مطالعه بررسی قابلیت جذب فلوراید از محیط‌های آبی با استفاده از خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی و مطالعه تأثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلوراید، و مقدار دوز جذب می‌باشد.

فرآیندهای مختلف با نتایج مطلوب وجود دارد؛ ولی، تاکنون هیچ مطالعه‌ی بر روی حذف فلوراید با استفاده از خاک‌هایی با قدرت جذب بالا مانند خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی، گزارش نشده است. با توجه به مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر فلوراید در محیط زیست و تأثیر آن بر سلامتی انسان و نیز با توجه به مزایای روش جذب سطحی و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش فلوراید مدنظر است. هدف از این مطالعه بررسی قابلیت جذب فلوراید از محیط‌های آبی با استفاده از خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی و مطالعه تأثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلوراید، و مقدار دوز جذب می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### ۱. آماده سازی جاذب و مواد

معادن خاک رس و خاک مارن آهکی در استان همدان وجود دارد؛ بنابراین، به سهولت و به مقدار فراوان در دسترس است. برای آماده سازی خاک رس اصلاح شده مصرفی و همگن نمودن اندازه‌ی ذرات، ابتدا نمونه‌های خاک رس، به کمک الک استاندارد با مش ۷۰ غربال گردید. سپس چندین بار با آب مقطر شسته و برای رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (۱۷). خاک رس اصلاح شده مورد نظر با اسیدسولفوریک ۴ نرمال در دمای ۹۵ درجه‌ی سلسیوس و مدت زمان ۲ ساعت با دستگاه هیتر برقی مورد فعال‌سازی قرار گرفت (۱۸). کلیه‌ی مواد شیمیایی مصرف شده با درجه‌ی خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

### ۲. ویژگی‌های جاذب

همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۱ نشان داده شده است، برای تعیین الگوی پراکنش اشعه‌ی X مربوط به ساختار کریستالی خاک رس (بتونیت) و خاک مارن آهکی

### ۳. آزمایش‌های جذب

تمامی آزمایش‌های جذب در این مطالعه به صورت تجربی- کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته انجام گرفت. برای تهیه‌ی محلول استاندارد فلوراید طبق روش کتاب استاندارد متد با حل کردن ۲۲۱ میلی‌گرم نمک فلوراید سدیم در یک لیتر آب مقطر استفاده شد و غلظت‌های مورد نظر از محلول استوک تهیه گردید. از آب مقطر دوبار تقطیر در آزمایش‌ها و رقیق‌سازی استفاده شد. pH محلول توسط pH متر دیجیتالی (مدل HACH Sension 4) با استفاده از سود و اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. تغییر پارامترهای مؤثر مانند pH (۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰)، زمان-تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه فلوراید (۱ mg/l، ۵، ۱۰ و ۱۵)، مقدار جاذب (۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ گرم بر لیتر) و ظرفیت جذب (سینتیک و ایزوترم جذب) مورد بررسی قرار گرفت.

### ۴. بررسی نقطه ایزوالکتریک

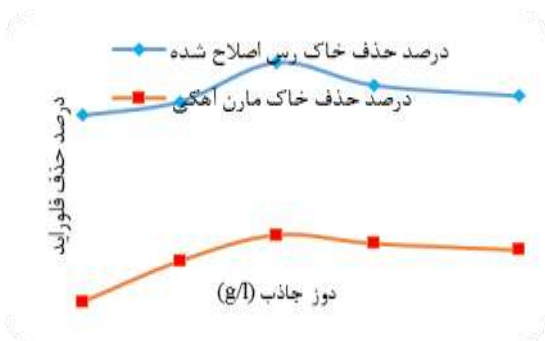
همچنین  $pH_{zpc}$  جاذب به عنوان یکی از خصوصیات و ویژگی مهم جاذب تلقی می‌گردد که باید تعیین شود. جهت تعیین این ویژگی جاذب، از ۶ ارلن که در هر کدام ۳۰ میلی لیتر NaCl ۰/۰۱ مولار ریخته شده است، استفاده شد و pH در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس ۰/۵ گرم از جاذب مورد مطالعه به هرکدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده (مدل Sigma ۳۰۱) با سرعت ۱۴۰ rpm قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت زمان، نمونه‌ها را با استفاده از کاغذ صافی واتمن با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر صاف کرده و pH نهایی هر نمونه با pH متر دیجیتالی قرائت شد (۲۲، ۲۳). جهت تعیین  $pH_{zpc}$  مقدار

شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جذب مورد استفاده از مهم‌ترین مشخصه‌ها برای تخمین عملکرد سیستم‌ها است.

## ۲. تعیین اثر غلظت اولیه فلوراید و ایزوترم جذب

برای تعیین غلظت بهینه‌ی فلوراید، بر کارایی جاذب‌های خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی در حذف فلوراید، تعداد ۱۰ نمونه با حجم ۲۵۰ ml در غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۵ با pH تعیین غلظت آماده شد. سپس، ارلن‌ها بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. پس از طی زمان تعادل دستگاه لرزاننده خاموش و نمونه‌ها به منظور جداسازی جاذب با سرعت ۲۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. در نهایت غلظت باقی‌مانده فلوراید توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Vis مدل (HACH/DR5000) قرائت گردید (۱۹). بیشترین راندمان حذف با غلظت فلوراید ۱۰ mg/l و در پایان زمان ماند ۶۰ دقیقه به مقدار حدود ۹۵٪ برای خاک رس اصلاح شده و ۲۸٪ برای خاک مارن آهکی بدست آمد. نتایج حاصل با استفاده از نرم افزار اکسل مورد مقایسه قرار گرفت و تطابق فرآیند جذب با هریک از مدل‌های فوق تعیین شد. آزمایش‌ها در هر مرحله دو بار تکرار انجام شد و میانگین نتایج ارائه گردید.

در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه او برای تعیین بازدهی جذب از رابطه ۲ استفاده شده است.



نمودار ۲: تأثیر دوز جاذب بر کارایی فرایند (غلظت اولیه فلوراید ۱۰ mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L، pH برابر ۷)

pH اولیه و نهایی را بر روی نمودار رسم کرده و نقطه تلاقی این دو pH به عنوان  $pH_{zpc}$  تعیین گردید.

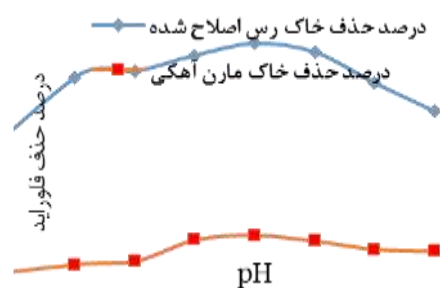
## یافته‌ها

### ۱. تعیین اثر pH و مقدار دوز جاذب

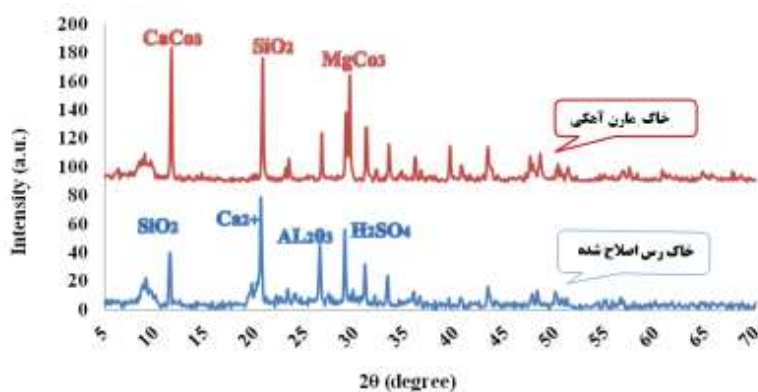
مقدار pH محلول نقش مهمی در انجام فرآیند و میزان ظرفیت جذب داشت. در این مرحله از آزمایش‌ها، راندمان حذف فلوراید در pH های برابر ۴، ۷، ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت (نمودار ۱). قابل ذکر است که راندمان بهینه حذف به وسیله هر دو جاذب در pH برابر ۷ به دست آمد. به عنوان مثال غلظت فلوراید ۱۰ میلی گرم بر لیتر، کارایی فرآیند پس از ۶۰ دقیقه در pH های برابر ۴، ۱۰ به ترتیب برای خاک رس اصلاح شده ۴۹٪ و ۵۸٪ و برای خاک مارن آهکی به ترتیب ۱۰٪ و ۱۴٪ به دست آمد. بدین ترتیب راندمان بهینه‌ی حذف به ترتیب ۸۶٪ و ۲۰٪ در pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که بالاترین راندمان حذف فلوراید با مقدار دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه برای هر دو جاذب صورت گرفته است که حدود ۸۸٪ و ۲۲٪ است و کم‌ترین راندمان حذف فلوراید در مورد هر دو جاذب به مقدار ۱ گرم بر لیتر می‌باشد (نمودار ۲).

### مطالعات مدل‌های ایزوترمی و معادلات سینتیکی

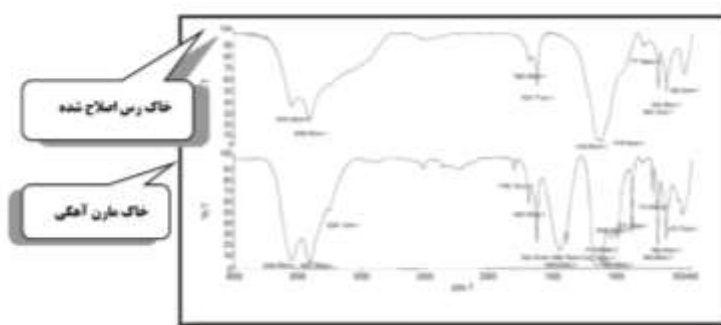
ایزوترم‌های جذب، روابط و معادلات ریاضی برای تشریح میزان جذب و حالت تعادل جز جذب



نمودار ۱: تأثیر pH بر کارایی فرایند (غلظت اولیه فلوراید ۱۰ mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L)



شکل ۱: XRD مربوط به خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی



شکل ۲: FTIR مربوط به خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی

جاذب بیان می کند.

**معادله‌ی فروندلیچ:** بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده‌ی جذب شونده بر روی جاذب است.

$$\text{رابطه‌ی ۳} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\text{رابطه‌ی ۴} \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

در روابط فوق،  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب نشان دهنده‌ی غلظت تعادلی در فاز محلول و جامد،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب،  $b$ ،  $n$  و  $k$  ثابت های مدل می باشند. نتایج نشان می دهد که فرآیند جذب بررسی شده تطابق بهتری با مدل ایزوترمی لانگموئر دارد و ظرفیت جذب خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۴/۴ و ۱/۳ میلی گرم بر لیتر می باشد.

**۴. تعیین اثر زمان واکنش و سینتیک جذب**

مدل های سینتیکی نشان دهنده‌ی سرعت واکنش های شیمیایی می باشند. برای تعیین زمان بهینه‌ی واکنش، در این مطالعه تأثیر این پارامتر در محدوده‌ی ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. زمان تماس بهینه‌ی محلول فلوراید، پس از تعیین pH بهینه،

**رابطه‌ی ۱**  $q_e = (C_0 - C_e)V/w$

$q_e$  = غلظت ماده‌ی جذب شونده در واحد جرم ماده‌ی جاذب (mg/g)،  $C_0$  = غلظت اولیه فلوراید در محلول (mg/l)

$C_e$  = غلظت تعادلی نهایی فلوراید بعد از برقراری تعادل (mg/l)،  $V$  = حجم داخل راکتور (l)،  $w$  = جرم ماده‌ی جاذب (g)

$$\text{رابطه‌ی ۲} \quad R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$C_i$  = غلظت اولیه فلوراید (mg/l)،  $C_e$  = غلظت نهایی فلوراید (mg/l)

**۳. معادلات ایزوترم واکنش**

در این مطالعه داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده‌ی جذب شونده بین ماده‌ی جاذب و محلول است. معادلات خطی این دو مدل به ترتیب مطابق معادلات ۳ و ۴ می باشد:

**معادله‌ی لانگمیر:** جذب یک لایه‌ای و یکنواخت ماده‌ی جذب شونده با انرژی یکسان را بر روی تمام سطوح

شده و خاک مارن آهکی نشان می‌دهد که قسمت عمده هر دو جاذب از کلسیم تشکیل شده است. تغییرات pH و زمان واکنش یکی از پارامترهای مهم و عوامل محیطی تأثیر گذار در میزان جذب آلاینده در سطح جاذب است که در سیستم‌های جذب سطحی مورد بررسی قرار می‌گیرد. علت این پدیده به ساختار آنیونی فلوراید و pH<sub>Zpc</sub> جاذب ارتباط دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد در pH معادل pH<sub>Zpc</sub> بارهای الکتریکی موجود بر سطح جاذب دارای تعادل بوده اما، در pH بالاتر و پایین‌تر از pH<sub>Zpc</sub> بارهای الکتریکی غالب به صورت منفی و مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی و کاتیونی آلاینده مورد نظر، راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. براساس نتایج این مطالعه که pH<sub>Zpc</sub> خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۹ و ۸ تعیین گردید. می‌توان گفت که در pH بالاتر از ۹ و ۸ بار سطحی غالب در سطح هر دو جاذب منفی است که این امر به دلیل تجمع آنیون‌های هیدروکسیل در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل این‌که فلوراید هم، ماهیت آنیونی دارد تصور بر آن است که به دلیل هم بار بودن، راندمان حذف کاهش یابد که در واقع همین‌طور است و در pH برابر ۱۰ راندمان کاهش یافت. زیرا، ماهیت آنیونی فلوراید از یک‌سو و افزایش pH محیط که مؤید تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است منجر به ایجاد دافعه میان جاذب و آلاینده شده که منجر به کاهش راندمان جذب فلوراید می‌گردد؛ اما، در زیر نقطه pH<sub>Zpc</sub> بار الکترونیک در سطح جاذب مثبت است و با مخالف بودن بار با فلوراید راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند (۲۴-۲۰). بیشترین میزان جذب فلوراید توسط خاک رس اصلاح شده با اسید سولفوریک ۴ نرمال، خاک مارن آهکی به ترتیب در pH بهینه ۷ و در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش به ترتیب ۸۶ و ۲۰/۶٪ می‌باشد و در زمان تماس بعد از ۶۰ دقیقه مقدار آن ثابت شده است. به عبارتی دیگر، فرآیند جذب به تعادل رسیده

میزان جذب در غلظت ثابت ۱۰ mg/l و جاذب ۵ گرم بر لیتر در فواصل زمانی مورد نظر انجام گرفت. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شدند و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات زیر تعیین گردید. با افزایش زمان تماس، کارایی فرآیند جهت جذب فلوراید به طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرد، به طوری که در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش بیشترین مقدار فلوراید حذف شد، و در زمان تماس بعد از ۶۰ دقیقه مقدار آن ثابت شد. به عبارتی دیگر، فرآیند جذب به تعادل رسیده است؛ از این رو، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه‌ی آزمایش‌های انتخاب شد.

در این مطالعه سرعت ثابت جذب فلوراید به وسیله خاک رس اصلاح شده خاک مارن آهکی با مدل های سینتیکی شبه درجه‌ی یک و شبه درجه‌ی دو مطابقت داده شد و متناسب ترین مدل تعیین گردید. معادلات سینتیک های شبه درجه‌های یک و دو به صورت روابط ۵ و ۶ می‌باشد:

$$\text{رابطه ۵} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_t t$$

$$\text{رابطه ۶} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

که در این روابط  $q_e$  غلظت تعادلی فاز جاذب،  $q_t$  غلظت آنتی بیوتیک در لحظه‌ی  $t$ ،  $k_t$  ثابت سرعت معادلات شبه‌درجه‌ی یک و دو می‌باشد. همان‌گونه که از نتایج استنباط می‌شود واکنش جذب فلوراید توسط خاک-رس اصلاح شده از مدل شبه‌درجه‌ی دو تبعیت بیشتری نشان می‌دهد. مدل های مختلف ایزوترم و سرعت جذب نیز از طریق مقایسه‌ی ضریب ( $R^2$ ) تعیین و کل تعداد نمونه‌ها به وسیله‌ی نرم افزار اکسل تحلیل شدند.

تعیین ساختار جاذب مورد استفاده، از مهم‌ترین مسائلی است که باید در مطالعات جذب مورد توجه قرار گیرد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که مهم‌ترین اجزای تشکیل دهنده خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی، کلسیم، سلیس، منیزیم و سایر ترکیبات (آلومینیم، منگنز) است. بررسی ساختار خاک رس اصلاح

کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان مولکول های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به صورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیت های آن به صورت بهینه استفاده نمی گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلایندهی جذب شده در واحد جرم جاذب می باشد. بر همین اساس تعیین دوز بهینه به منظور جلوگیری از هدر رفت ناخواسته جاذب بسیار مهم است (۲۶ و ۲۵). تعیین تأثیر غلظت اولیهی آلایندهی ورودی به سیستم های جذب یکی از مهم ترین پارامترهایی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان داد که در غلظت اولیه فلوراید ۱۰ میلی گرم بر لیتر میزان جذب بالاترین مقدار ممکن در بین غلظت های مورد مطالعه است؛ اما، در غلظت های بالاتر راندمان حذف کاهش پیدا می کند. این مطالعه با هدف ارزیابی تأثیر خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به عنوان یک جاذب مناسب در حذف فلوراید از محیط های آبی انجام شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که خاک رس اصلاح شده، راندمان قابل توجهی، ۹۵/۲ درصد در حذف فلوراید در زمان های واکنش ۶۰ دقیقه دارد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به سبب حمایت مالی این پروژه قدردانی می نمایند.

است. از این رو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه ی آزمایش ها انتخاب شد. براساس این نتایج مشخص گردید که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۷ به ۱۰ برای خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب برابر ۶۵/۳ و ۱۴/۸٪ باعث کاهش کارایی حذف می گردد. رضایی کلانتری و همکاران در مطالعه ای کارایی باگاس و باگاس اصلاح شده و کیتوزان با روش جذب سطحی جهت حذف فلوراید، از محلول های آبی انجام دادند. در این مطالعه pH معادل ۷ و زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه برای هر سه جاذب حاصل شد. بیشترین بازدهی حذف فلوراید در شرایط بهینه برای باگاس اصلاح شده حدود ۹۱ درصد به دست آمد (۱۹).

هر چند افزایش دوز جاذب های طبیعی منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید می گردد؛ اما، این افزایش، بعد از رسیدن به زمان تعادل منجر به کاهش میزان جذب فلوراید در واحد جرم جاذب می گردد. علت این پدیده به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی می تواند مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می باشد. افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در سیستم است؛ اما، کاهش میزان آلایندهی جذب شده در واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به هم پوشانی سطوح جاذب و تجمع آن ها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می باشد. همچنین افزایش دوز جاذب و تجمع آن ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله ی انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن

### References

1. Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. Desalination. 2006;201(1-3):267-76.
2. Tripathy SS, Bersillon J-L, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. Sep Purif Technol. 2006;50(3):310-7.
3. Li Y-H, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z, et al. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. Materials Research Bulletin. 2003;38(3):469-76.
4. Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chem Eng Sci. 2003;58(3-6):987-93.
5. Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption

- onto low-cost materials. *Environ Pollut.* 1998;99(2):285-9.
6. Mekonen A, Kumar P, Kumar A. Integrated biological and physicochemical treatment process for nitrate and fluoride removal. *Water Research.* 2001;35(13): 3127-36.
  7. Zakia A, Bernard B, Nabil M, Mohamed T, Stephan N, Azzedine E. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination.* 2001;133(3):215-33.
  8. Tang Y, Guan X, Su T, Gao N, Wang J. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.* 2009; 337(1):33-8.
  9. *Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Ed, V1 (Recommendations).* World Health Organization, Geneva. 2008.
  10. Zuo Q, Chen X, Li W, Chen G. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. *J hazard mater.* 2008; 159(2-3):452-7.
  11. Sujana MG, Thakur RS, Rao SB. Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *J Colloid Interf Sci.* 1998; 206(1):94-101.
  12. Mohapatra M, Anand S, Mishra B, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *J Environ Manage.* 2009; 91(1):67-77.
  13. Arora M, Maheshwari RC, Jain SK, Gupta A. Use of membrane technology for potable water production. *Desalination.* 2004; 170(2):105-12.
  14. Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination.* 2008; 223(1):73-84.
  15. Meenakshi, Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater.* 2006; 137(1): 456-63.
  16. Pontié M, Diawara C, Lhassani A, Dach H, Rumeau M, Buisson H, et al. Water Defluoridation Processes: A Review. Application: Nanofiltration (NF) for Future Large-Scale Pilot Plants in the future. *Advances in Fluorine Science.* 2006;2:49-80.
  17. Rahmani AR, Samadi MT, Ghaymali M, Motaghipoor H. Determination Of Sawdust Efficiency For Cyanide Removal From Aqueous Solutions. *Water and Wastewater.* 2011; 2293): 53-8. [Persian]
  18. Eslami A, Yazdanbakhsh AR, Asadi A, Ghadimi M. Nitrate Removal from Drinking Water Using Modified Natural Clays. *Water and Wastewater.* 2012. [Persian]
  19. Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, Jaafarzadeh Haghighifard N, Esrafil A, Alaei L. Fluoride Removal from Water By adsorption using Bagasse, Modified Bagasse and Chitosan. *Iran J Health Environ.* 2011; 4 (1) :35-48. [Persian]
  20. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *J hazard Mater.* 2012;217-8:123-32.
  21. Annouar S, Mountadar M, Soufiane A, Elmidaoui A, Menkouchi Sahli M. Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. *Desalination.* 2004;165:437.
  22. Chubar NI, Samanidou VF, Kouts VS, Gallios GG, Kanibolotsky VA, Strelko VV, et al. Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. *J Colloid Interf Sci.* 2005;291(1):67-74.
  23. Alahabadi A, Moussavi Gh, Yaghmaeian K, Karemisany H. Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2013; 20(4): 573-83. [Persian]
  24. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon.* 2004; 42(3): 547-57.
  25. Leili M, Ramavandi B. The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *J Sabzevar Univ Med Sci.* 2014; 21(3): 502-13. [Persian]
  26. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazardous Mater.* 2011; 196:109-14.



# Efficiency Comparison of Modified-Clay and Lime-Marl in the Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution

**Mohammad-Taghi Samadi,**

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

**Monireh Tarlani Azar .,**

MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

**Halimeh Almasi.,**

MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

**Samaneh Shanesaz.,**

MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

**\*Roya Harati.,**

MSc Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received:06/09/2014, Revised:21/02/2015, Accepted:16/03/2015

## Corresponding author:

Roya Harati,  
Hamedan University of Medical  
Sciences, Hamedan, Iran.  
E-mail: ghaed\_mir@yahoo.com

## Abstract

**Background & Objectives:** Fluoride concentration in drinking water is one of the effective parameters in human health, and the majority of the body's requirement for fluoride is supplied through drinking water. Fluoride in low concentration is essential for human but in high concentration is very hazardous for human health. In the present study, the efficiency of modified-clay and lime-marl as adsorbents was investigated for the elimination of fluoride from aqueous solution.

**Material & Methods:** This experimental study was conducted at the Hamedan University of Medical Sciences in 2014. The effects of several parameters such as pH (4, 7 and 10), the adsorbent dosage (1, 5 and 10 g/L), initial concentration of fluoride (5, 10 and 15 mg/L), contact time (15-120 min) on the removal have been studied. Also, the structural characteristics of both adsorbents were evaluated using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectra (FT-IR).

**Results:** According to the results obtained, the removal efficiency of fluoride, at concentration 10 mg/L and the approximate time of 60 min, in the case of clay-modified adsorbent is 95.23% and in the case of lime-marl adsorbent is about 28.71%. Langmuir and Freundlich coefficients were determined in the optimum conditions, and the adsorption isotherm could be described by the Langmuir model ( $R^2=0.9907$ ). Kinetic study showed that the equilibrium time was 60 min. The adsorption kinetics fitted well with the Ho pseudo second-order kinetic model ( $R^2=0.994$ ).

**Conclusion:** According to our finding, it is proposed that the adsorption process of fluoride by clay-modified is very efficient and economics for fluoride removal from aqueous solution.

**Keywords:** Fluoride, Clay-modified, Lime-marl, aqueous solution.