

Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study

Mohammad Ali Zazouli¹,
Davood Belarak²,
Fateme Karimnezhad²,
Farideh Khosravi³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² MSc Student in Environmental Health, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ MSc Student in Biostatistics, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 9, 2013 ; Accepted October 12, 2013)

Abstract

Background and purpose: Fluoride in drinking water can be either beneficial or detrimental to health depending on its concentration. Its high concentrations leads to dental and skeletal fluorosis and lesions of the endocrine glands, thyroid and liver. This paper describes the removal of fluoride from water using lemna minor.

Material and methods: This research was a lab study. The lemna minor plants were collected and dried in the oven at 105 °C in 24 h and sieved in 18-30 mesh. The optimum values of pH, contact time and adsorbent dosage were determined and the different concentrations of fluoride were experimented in lab scale conditions for modified lemna minor. The fluoride concentration was measured in wavelength of 518 nm by spectrophotometer. Also, the found data of this research were fitted with Variety Isotherm and kinetic models.

Results: The results showed that by increasing pH solution, removal efficiency decreased and optimum pH was 5. Increasing of contact time and adsorbent dose can lead to the increase of the removal efficiency. Adsorption isotherm data show that the fluoride sorption followed the Langmuir No 2. Fluoride sorption is better agreed with pseudo- second order of Kinetics model which was well described by pseudo- second order model.

Conclusion: The result of the present work shows that lemna minor can be used as an effective and cheap adsorbent for fluoride removal.

Keywords: Fluoride, Lemna minor, Adsorption kinetic, Adsorption isotherm

حذف فلوراید از محلول های آبی با استفاده از بیومس اصلاح شده عدسک آبی: بررسی ایزوترم و سینتیک های جذب

محمدعلی ززولی^۱

داود بلارک^۲

فاطمه کریم نژاد^۲

فریده خسروی^۳

چکیده

سابقه و هدف: فلوراید در آب آشامیدنی بسته به غلظت می تواند بسیار مضر یا مفید باشد و مقادیر زیاد آن باعث بروز اثرات نامطلوب بهداشتی از جمله فلوروزیس دندانی و اسکلتی، ضایعات غدد درون ریز، غدد تیروئید و کبد می شود. در این مطالعه کارایی عدسک آبی در حذف فلوراید مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها: این تحقیق یک نوع مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بود. ابتدا گیاه عدسک آبی جمع آوری شده و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک و با الک ۱۸ تا ۳۰ اینچ دانه بندی گردید. مقادیر pH، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت های مختلف فلوراید مورد بررسی قرار گرفت و غلظت باقی مانده با اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۷۰ نانومتر آنالیز شد. داده های جذب توسط ایزوترم های جذب و سینتیک ها شرح داده شدند.

یافته ها: نتایج نشان داد که با افزایش pH میزان حذف کاهش می یابد و pH بهینه برای جذب فلوراید ۵ بود. افزایش زمان تماس و دوز جاذب منجر به افزایش کارایی حذف فلوراید می شود. داده های ایزوترم جذب سطحی نشان می دهد که جذب فلوراید از ایزوترم لانگمیر نوع ۲ بهتر پیروی می کند. سینتیک جذب فلوراید بر روی عدسک اصلاح شده از مدل شبه درجه دوم تبعیت می کند.

استنتاج: نتایج حاصل نشان داد که گیاه عدسک آبی می تواند به عنوان جاذب مؤثر و ارزان قیمت در حذف فلوراید از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: فلوراید، عدسک آبی، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

مقدمه

گرافیت با خلوص بالا و آلومینیوم به کار می رود (۴،۳). فلوراید موجود در آب آشامیدنی با توجه به غلظت آن و میزان کل جذب شده می تواند مفید یا مضر باشد و به طور خاص وقتی که در محدوده مجاز ۱ تا ۱/۵ میلی گرم در لیتر موجود باشد، برای کودکان زیر ۸ سال

فلوراید یک عنصر طبیعی در میان مواد معدنی، رسوبات ژئوشیمیایی و سیستم های طبیعی آب است که از طریق آب آشامیدنی یا تغذیه از گیاهان وارد زنجیره غذایی می شود (۲،۱). ترکیبات فلئور کاربردهای صنعتی داشته و به طور وسیع در تولید نیمه رساناها، کودها،

E-mail: Dbalarak2@gmail.com

مؤلف مسئول: داود بلارک - ساری: میدان معلم، ساختمان شماره ۲ دانشگاه علوم پزشکی مازندران، کمیته تحقیقات دانشجویی

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد آمار زیستی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۳/۱۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۶/۲۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۷/۲۰

مفید است چرا که مانع پوسیدگی دندان می‌شود (۵). حد استاندارد WHO برای فلوراید ۱ تا ۱/۵ میلی گرم در لیتر است (۶). در غلظت‌های بالاتر از این سطح سمی بوده و منجر به اختلالات گوارشی، فلوروزیس (۸-۶)، آسیب به غدد درون ریز، تیروئید، کبد و کاهش رشد و هوش می‌شود (۳). هم‌چنین متابولیسم عناصری مانند کلسیم و پتاسیم را در بدن تحت تأثیر قرار می‌دهد (۱).

آلودگی به فلوراید یک مشکل جهانی به ویژه در آفریقا، آسیا و ایالات متحده می‌باشد (۹). آمار در دسترس نشان می‌دهند که بیش از ۳۰ میلیون نفر در چین به‌طور جدی تحت تأثیر فلوروزیس قرار گرفته و ۱۰۰ میلیون دیگر در معرض آن هستند (۱۰).

در بعضی از شهرهای ایران میزان فلوراید آب آشامیدنی بالاتر از ۱/۵ میلی گرم در لیتر می‌باشد، که می‌تواند منجر به فلوروزیس شود (۱۱).

تاکنون روش‌های مختلفی نظیر، جذب به‌وسیله آلومینای فعال، آلوم، خاکستر، رزین‌های تبادل یونی، فرآیندهای غشایی نظیر نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی برای حذف فلوراید مورد استفاده قرار گرفته است (۱۵-۱۲) که اغلب این روش‌ها دارای معایبی مانند هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری بالا، آلودگی ثانویه و پیچیدگی روش تصفیه می‌باشند که استفاده از آن‌ها را با مشکل مواجه کرده است (۱۶).

جذب سطحی یکی از روش‌های اقتصادی و دارای طراحی ساده می‌باشد (۱۶). هر چند کربن فعال پرکاربردترین جاذب برای تصفیه آب می‌باشد ولی دارای هزینه بالایی است. بنابراین در سال‌های اخیر توجه ویژه به مطالعه انواع مواد مؤثر و مقرون به صرفه برای جذب بعضی از عناصر سمی و آلاینده‌ها شده است (۱۷).

جاذب‌های گیاهی به علت در دسترس بودن و ارزان بودن در سال‌های اخیر بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است (۱۸). گیاه عدسک آبی در آب‌های شیرین و راکد نواحی شمالی، غربی و جنوبی و دیگر نقاط کشور پراکنده‌اند. این گیاه به طور فراوان در کشورمان وجود

دارد. رشد سریع و قابلیت دو برابر شدن در زمان کوتاه و هم‌چنین مقاومت گیاه عدسک نسبت به شرایط سخت محیطی به خاطر چند لایه بودن این گیاه و سیستم ریشه‌ای قوی و رشد یافته که این گیاه را قادر ساخته است در زمستان نیز رشد کند، از دلایل افزایش روزافزون این گیاه می‌باشد (۱۹). مطالعاتی مختلفی درباره کاربرد گیاهان برای تصفیه فاضلاب، حذف فلزات سنگین، حذف فنل و رنگ انجام شده است (۲۳-۱۹). به دلیل امکان تهیه آسان و رشد سریع این گیاه به خصوص در منطقه ساری مازندران و هم‌چنین مطالعات بسیار کم در مورد این گیاه، در این مطالعه کارایی گیاه به عنوان جاذب فلوراید از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد و معرف‌ها: در این مطالعه فلوراید سدیم و اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم، معرف اسپندز و اسید زیرکونیل مورد استفاده از شرکت مرک تهیه شد.

روش آماده سازی جاذب: عدسک آبی از مزارع شهرستان بابل جمع‌آوری شد. عدسک آبی در آزمایشگاه سه مرتبه با آب مقطر شسته شد. گیاه در مقابل آفتاب در مدت زمان ۲۴ ساعت خشک و به منظور اصلاح عدسک آبی، بیومس حاصله را به مدت ۲ ساعت در تماس با NaHCO_3 ۱٪. مولار قرار دادیم (۱). بعد از اصلاح بیومس را در فور با درجه حرارت ۱۰۵ سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک کردیم. پس از این مرحله، بیومس حاصله در هاون آسیاب شد و با استفاده از الک، بیومس در اندازه ۲ میلی متر دانه‌بندی گردید.

مشخصات جاذب‌ها: اندازه‌گیری سطح ویژه با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics و در پژوهش‌گاه مواد و انرژی کرج انجام شد. آزمایش دیگری که برای تعیین مورفولوژی جاذب انجام گرفته است، آزمایش SEM (مدل Cam) Scan MV2300 می‌باشد که از گیاه عدسک آبی قبل

از اصلاح و بعد از اصلاح و بعد از جذب فلوراید گرفته شده است که در تصویر ۱ نشان داده شده است.

آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته: مطالعات منابع علمی نشان داد که مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر جذب شامل pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت فلوراید می‌باشد. محلول‌های فلوراید از رقیق کردن محلول استوک به دست می‌آید که از انحلال ۲۲۱ میلی گرم سدیم فلوراید در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. غلظت اولیه فلوراید (۱-۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، اثر pH در گستره (۱۱-۳)، زمان ماند (۱۰-۱۸۰ دقیقه) و دوز جاذب در گستره ۰/۲ تا ۱/۲ گرم در ۱۰۰ سی سی با توجه به مطالعات قبلی در طول تحقیق بررسی گردید (۲۴). برای کار در سیستم ناپیوسته از یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری استفاده شد در هر بار آزمایش جذب، حجم مشخصی از محلول فلوراید با غلظت معین به داخل ارلن اضافه گردید، شرایط مورد نظر تنظیم و دوز خاصی از جاذب به آن اضافه و سپس در هم‌زن مغناطیسی با ۱۸۰ دور در دقیقه مخلوط شد. نمونه مورد نظر با سانتریفوژ در ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد. تمام مراحل آزمایش برای پی بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات ۶۴ نمونه بود. ذکر این نکته ضروری است که تعداد ۱۶ نمونه نیز در زمان و غلظت‌های مختلف برای آزمایشات واجذب انجام شد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده‌های به دست آمده، سطح معنی‌داری با نرم افزار SPSS18 محاسبه شد.

روش سنجش فلوراید: برای تهیه منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های مختلفی از فلوراید با استفاده از محلول استوک ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید. به هر یک از نمونه آماده شده یک میلی‌لیتر معرف اسید زیر کونیل و ۱ میلی‌لیتر معرف اسپندز اضافه کرده و بعد از تشکیل رنگ، نمونه‌ها را با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۷۰ نانومتر خواندیم (۱). از این منحنی برای به دست

آوردن نمونه‌های مجهول استفاده شد. برای تمام نمونه‌های به دست آمده اضافه کردن معرف به اندازه نمونه شاهد (از هر کدام ۱ میلی‌لیتر) ضروری بود (۱). نمونه‌های مورد نظر توسط دستگاه اسپکتروفتومتری (DR 2800) قرائت شد و راندمان جذب و میلی‌گرم جذب، به ازای هر گرم جاذب (qe) با استفاده از معادلات زیر تعیین شد. در این رابطه R راندمان، qe ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جذب، c₀ غلظت اولیه فلوراید بر حسب میلی‌گرم در لیتر، ce غلظت فلوراید در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر M جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0}$$

آزمون‌های لازم برای تعیین ایزوترم‌های جذب با انتخاب شرایط پایه شامل مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر و pH برابر ۵ انجام شد.

ایزوترم‌های جذب: آنالیز اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر آن از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و هم‌چنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود (۲۳). معادلات و نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های مورد مطالعه به ترتیب در جدول‌های شماره ۱ و ۲ آمده است.

مطالعه سینتیک‌های جذب: برای درک دینامیک جذب می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در جدول شماره ۳ چهار نوع سینتیک معمول که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند ارائه شده است. خلاصه نتایج محاسبات سینتیک‌های مختلف مورد بررسی در این پژوهش برای جذب فلوراید در جدول شماره ۴ آمده است. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید است.

جدول شماره ۴: نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	غلظت فلوراید (mg/l)		
		۲۰	۱۰	۵
درجه اول	K_1	۰/۸	۰/۸۴	۰/۹
	q_e	۱۷/۴	۲۰/۹	۲۳/۲
	R^2	۰/۹۳۲	۰/۹۴۵	۰/۹۸۷
	K_2	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۷۱
درجه دوم	q_e	۱۳/۷	۱۴/۴	۱۷/۶
	H	۳/۲	۲/۷۸	۱/۴۵
	R^2	۰/۹۸	۰/۹۸۷	۰/۹۹۹
	A	۷/۴	۵/۹	۳/۲۶
ایلوویج	β	۰/۱۴	۰/۱۹	۰/۲۷
	R^2	۰/۹۵۴	۰/۹۴۵	۰/۸۹۸
	K_{diff}	۱/۹۸	۱/۴	۰/۷۵
	C	۱۱/۴	۸/۵	۴/۱۷
پخش بین ذره ای	R^2	۰/۹۲	۰/۸۷۵	۰/۷۹۸

آزمایشات واجذب: برای انجام آزمایشات مربوط به این قسمت، ظروفی که در آنها قبلاً جذب صورت گرفته را با استفاده از صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر کرده و بیومس روی فیلتر را با آب مقطر شسته و در ظروف ۲۵۰ میلی لیتر در تماس با اسید هیدروکلریدریک ۰/۵ مولار و آب مقطر قرار دادیم. نمونه آماده شده را بر روی شیکر به مدت ۹۰ دقیقه که زمان تماس بهینه است قرار داده و سپس نمونه مورد نظر را دوباره فیلتر کرده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری میزان فلوراید نمونه را قرائت کردیم (۲۹). نسبت واجذب از فرمول زیر محاسبه می‌شود (۳۰).

$$100 \times \frac{\text{مقدار یون فلوراید واجذب}}{\text{مقدار یون فلوراید جذبی}} = \text{درصد واجذب}$$

آزمایشات pH_{pzc} : یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های هر جاذب pH_{pzc} Point of zero charge (PZC) می‌باشد که در این آزمایش تعیین شد. برای تعیین pH_{pzc} از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت را در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از بیومس اصلاح شده در هر کدام از ارلن‌ها

جدول شماره ۱: معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب (۲۱، ۲۸-۲۵)

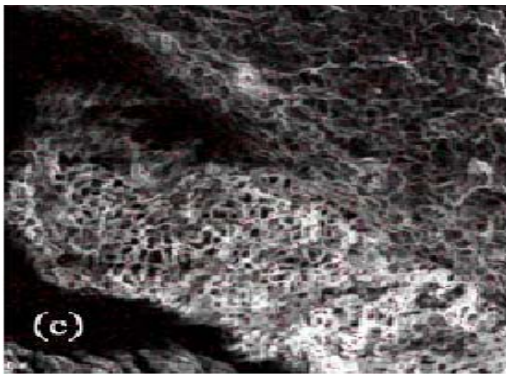
نوع ایزوترم	معادله اصلی	فرم خطی
فروندلیج	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$\text{Log } \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$
لانگمیر ۱	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + C_e K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
لانگمیر ۲	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + C_e K_L}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \frac{1}{C_e}$
لانگمیر ۳	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + C_e K_L}$	$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_L}\right) - \frac{q_e}{C_e}$
لانگمیر ۴	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + C_e K_L}$	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_1 C_e)$	$q_e = B_1 \ln(k) + B_2 \ln(C_e)$
دوینین ۲	$q_e = \exp(-k_d t + t^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - k_d t + t^2$
راداشکویچ ۳	$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	$\text{Log}\left(\frac{q_m}{q_e} - 1\right) = \text{Log } K_g - N_b \text{Log } C_e$
عمومی	-----	$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q} = \frac{1}{(q_m K_b)} + \frac{K_b - 1}{(q_m K_b) C_s} \frac{C_e}{C_s}$
بت	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{(C_s - C_e)(1 + (K_b - 1)\frac{C_e}{C_s})}$	

جدول شماره ۲: پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

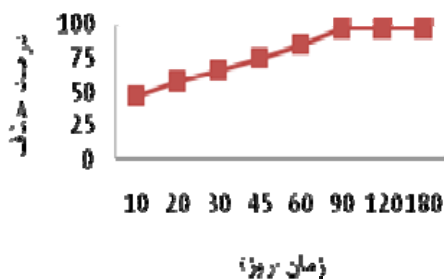
نوع ایزوترم	پارامتر ایزوترم	دزجاذب (g/l)		
		۲۰	۱۰	۵
فروندلیج	N	۰/۹۶	۰/۸۹	۰/۷۵
	k_f	۱/۲۲	۱/۳۲	۱/۴
	R^2	۰/۹۲۴	۰/۹۴۶	۰/۹۷۹
	K_L	۰/۰۲	۰/۰۱۹	۰/۰۱۷
لانگمیر نوع ۱	R^2	۰/۹۸۸	۰/۹۸۴	۰/۹۸۹
	Q_m	۱۱/۷	۱۳/۲	۱۶/۹
	K_L	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴
	R^2	۰/۹۹۱	۰/۹۹۴	۰/۹۹۹
لانگمیر نوع ۲	Q_m	۱۴/۷	۱۶/۴	۱۹/۴۱
	K_L	۰/۰۶۷	۰/۰۶۲	۰/۰۵۱
	R^2	۰/۹۰۷	۰/۹۱۲	۰/۹۳۱
	Q_m	۱۷/۴	۱۹/۳	۲۱/۲
لانگمیر نوع ۳	K_L	۰/۰۱۷	۰/۰۱۵	۰/۰۱۳
	R^2	۰/۹۰۸	۰/۹۱۴	۰/۹۲۹
	Q_m	۱۹/۳	۲۰/۴	۲۲/۴
	A_T	۴/۷۹	۵/۰۵	۵/۶۴
تمکین	B_T	۲/۷۵	۳/۸	۴/۷۵
	R^2	۰/۹۷۴	۰/۹۸۲	۰/۹۸۷
	K_{D-R}	۰/۰۰۰۰۱۸	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۰۲۱
	Q_m	۹/۱	۹/۹۲	۱۱/۸۲
عمومی	R^2	۰/۸۴۲	۰/۸۶۲	۰/۸۷۱
	N_b	۰/۸۱	۰/۹۴	۱/۱۲
	K_G	۶۱/۲۳	۶۵/۱۲	۶۹/۴۵
	R^2	۰/۹۷۹	۰/۹۸۷	۰/۹۹۴
بت	Q_m	۲۳/۶۱	۲۵/۳۲	۲۹/۴۱
	K_B	۷/۰۲	۷/۲۴	۸/۰۸
	R^2	۰/۹۶	۰/۹۶۹	۰/۹۸۷

جدول شماره ۳: معادلات و فرم خطی سینتیک‌های مورد بررسی (۲۵، ۲۶، ۲۸)

نوع سینتیک	معادله	فرم خطی
درجه اول کاذب	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log } q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$
درجه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t}$
ایلوویج	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$
پخش بین ذره ای	-----	$q_t = k_{diff} t^{0.5} + c$

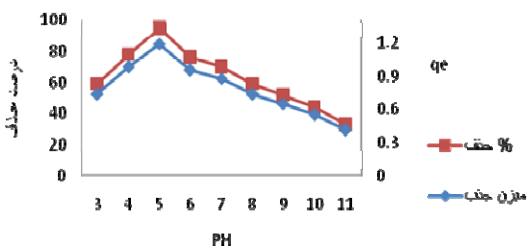


تصویر شماره ۱: عکس SEM از عدسک a: عدسک خام b: عدسک اصلاح شده c: عدسک بعد از استفاده



نمودار شماره ۱: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (دوز جذب ۸g/l، غلظت فلوراید ۱۰mg/l، pH=۰/۵)

تأثیر pH بر روی کارایی جذب فلوراید در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد و همان طوری که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. با افزایش و کاهش pH از ۵ میزان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه برای جذب فلوراید ۵ می‌باشد. pH_{pzc} نیز برای جاذب محاسبه شد که برای بیومس عدسک برابر با ۶/۵ به دست آمد (نمودار شماره ۳).

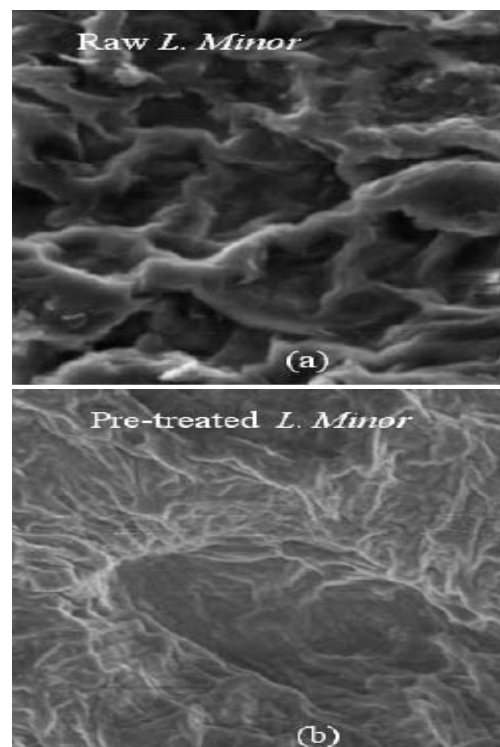


نمودار شماره ۲: تأثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۸g/l، غلظت فلوراید ۱۰mg/l، زمان تماس ۹۰ دقیقه برای عدسک)

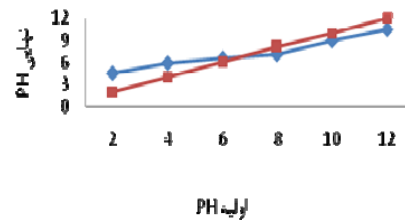
اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن‌ها را بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار دادند و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها بعد از عبور از صافی قرائت گردید (۳۱).

یافته‌ها

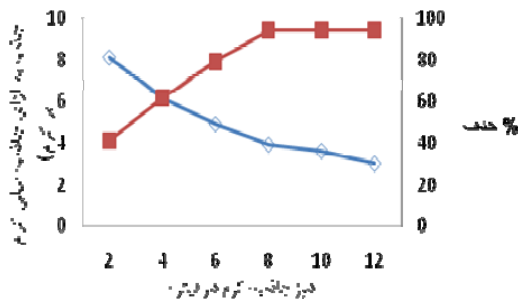
مشخصات جاذب: جاذب عدسک مورد استفاده دارای سطح ویژه ۲۸ متر مربع در هر گرم می‌باشد و این نشان‌دهنده آن است که جاذب دارای سطح ویژه مناسبی برای جذب می‌باشند. همان طوری که در تصویر SEM مشخص است، جاذب تهیه شده دارای تخلخل بسیار بالایی است. زمان تماس: برای تعیین زمان تعادل به منظور دستیابی به حداکثر میزان جذب، جذب فلوراید توسط جاذب در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. منحنی بین زمان و میزان فلوراید جذب شده در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین میزان حذف در یک ساعت اولیه اتفاق افتاده و با افزایش زمان از ۹۰ دقیقه میزان جذب به تعادل رسیده است (نمودار شماره ۱).



البته در غلظت های بالای ۸ گرم در لیتر شیب حذف فلوراید بسیار کم و در حد تعادل می باشد. با این که با افزایش مقدار جاذب میزان حذف نیز افزایش می یابد، ولی میزان فلوراید جذب شده به ازای هر گرم جاذب (qe) کاهش می یابد.



نمودار شماره ۳: منحنی pH_{pzc} بیومس اصلاح شده



نمودار شماره ۵: تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت فلوراید ۱۰ mg/l، زمان تماس ۹۰ دقیقه برای عدسک، $pH=5$)

نتایج آزمایشات واجذب: نتایج حاصله نشان داد که کارایی استفاده از اسید برای آزمایش واجذب بیش تر از آب مقطر می باشد و در بهترین شرایط جذب که ۹۶ درصد می باشد واجذب با اسید می تواند تا ۶۹ درصد انجام شود در حالی که برای آب مقطر واجذب با همان شرایط ۳۹ درصد می باشد نتایج حاصل از واجذب در جدول شماره ۵ آمده است.

جدول شماره ۵: نتایج حاصل از آزمایشات واجذب

غلظت اولیه گن (میلی گرم در لیتر)	دوز جاذب (گرم در ۱۰۰ سی سی)	درصد حذف	واجذب با آب مقطر	واجذب با اسید
۲	۰/۴	۵۰	۱۴	۳۳
۵	۰/۸	۸۸	۳۱	۵۸
۱۰	۰/۴	۵۶	۱۶	۳۹
۱۰	۰/۸	۹۳	۳۶	۶۳
۱۰	۰/۴	۶۱	۲۰	۴۵
۱۰	۰/۸	۹۶	۳۹	۶۹

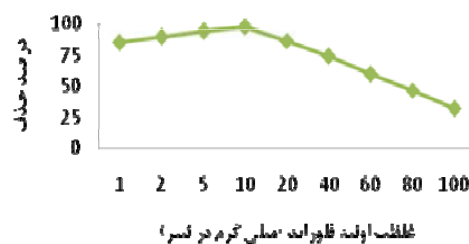
بحث

در این مطالعه کارآیی و پارامتر های بهینه در جذب فلوراید توسط گیاه عدسک مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که پیش تر ذکر شد، یکی از

آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد که با افزایش یک واحد pH از ۵، میزان حذف به اندازه ۰/۰۲۷ درصد کاهش می یابد ($p \leq 0/001$).

تأثیر غلظت اولیه فلوراید

با افزایش در غلظت اولیه فلوراید بر حسب میلی گرم در لیتر (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) میزان حذف کاهش می یابد (نمودار شماره ۴). به طوری که برای غلظت های ۱۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف در زمان تماس ۹۰ دقیقه برابر با ۹۶ درصد می باشد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد pH، درصد حذف به ترتیب به اندازه ۰/۱۰۸ کاهش می یابد ($p \leq 0/001$).



نمودار شماره ۴: تأثیر غلظت اولیه فلوراید بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۸g/l، زمان تماس ۹۰، $pH=5$)

تأثیر دوز جاذب: با افزایش در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم (۲ تا ۱۲ گرم در لیتر) درصد حذف فلوراید نیز افزایش می یابد به طوری که در غلظت ۲ گرم در لیتر میزان حذف ۳۸ درصد و در غلظت ۸ گرم در لیتر میزان حذف ۹۶ درصد می باشد (نمودار شماره ۵).

پارامترهای تعیین کننده توانایی جذب ماده جاذب، سطح ویژه می باشد، که هرچه قدر سطح ویژه جاذب بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه دارای سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد بود. برای گیاه عدسک در این آزمایش سطح ویژه برابر با ۲۸ مترمربع به ازای هر گرم تعیین شد که نشان دهنده میزان جذب خوب است و دارای سطح ویژه مناسبی نسبت به پوست بادام و گردو می باشد که به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۴ و ۶ مترمربع به ازای هر گرم می باشند و با سطح ویژه گل قرمز برابر و خیلی کمتر از سطح ویژه کربن فعال می باشد (۳۱-۳۳).

با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می یابد که به خاطر تماس بیشتر آلاینده با جاذب می باشد و این افزایش در دقایق ابتدایی بیشتر می باشد ولی با افزایش زمان تماس میزان جذب کاهش می یابد. که این امر می تواند به دلیل کاهش غلظت فلوراید محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد، چون که در مراحل اولیه جذب مکان های خالی زیادی در دسترس می باشد و با گذشت زمان این مکان ها توسط مولکول های فلوراید اشغال می شوند. در بیش تر مطالعات انجام گرفته زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل به دست آمده است که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد (۱۴، ۲۴، ۳۴).

بهترین pH برای حذف فلوراید، اسیدی می باشد و در PH قلیایی یون OH⁻ به عنوان یک نوع رقیب برای جذب آنیون های فلوراید، عمل نموده و برخی از جایگاه های جاذب را اشغال می کند و در نتیجه جذب فلوراید کاهش می یابد. در بیش تر مطالعات نیز PH اسیدی برای جذب فلوراید بهترین حالت ممکن می باشد (۳۵). علت این پدیده به ساختار آنیونی فلوراید و pH_{ZPC} بیومس اصلاح شده مربوط می شود. بررسی ها نشان دادند که pH_{ZPC} بیومس عدسک برابر با ۶/۵ می باشد و در pH بالاتر از pH_{ZPC}، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب ها به صورت بار منفی می باشد و با توجه به این که

بار سطحی فلوراید در pH بالاتر از ۶/۵ منفی می باشد بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می یابد (۳۱). Tang و همکاران نشان دادند که جذب، فلوراید به شدت تحت تأثیر pH می باشد و بهترین pH برای جذب، pH اسیدی می باشد (۳۶). می توان چنین بیان کرد که جذب سطحی گونه های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب هایی، براساس رقابت جذب سطحی یون های H⁺ و OH⁻ با ماده جذب شونده تعریف می شود. سطوح جذب، آنیون ها را در pH پایین و در حضور یون های H⁺ بهتر جذب می کند. در pH بالا مقدار جذب فلوراید در رقابت با OH⁻ محیط اسیدی بازدارنده بوده و کاهش می یابد. چرا که سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب یون فلوراید نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است (۳۱). در غلظت های پایین فلوراید، میزان حذف بیشتر می باشد و با افزایش غلظت اولیه فلوراید کارایی حذف کاهش می یابد که تقریباً میزان کاهش نیز از شیب ملایمی برخوردار بوده و این امر به این دلیل است که جاذب ها دارای محل های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت آلاینده ظرفیت آن ها سریع تر اشباع شده و راندمان حذف کاهش خواهد یافت که با مطالعاتی که در این زمینه صورت گرفته است کاملاً تطابق دارد (۱).

با افزایش دوز جاذب، میزان جذب افزایش می یابد و این پدیده به خاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می باشد. نتایج نشان می دهد هر چند با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش می یابد ولی میزان فلوراید جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد. به طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می گردد.

یکی از مهم ترین آزمایشات برای جذب، آزمایش واجذب می باشد که نشان دهنده جذب خارجی یا جذب درونی می باشد در جاذب هایی که میزان بیش تری واجذب انجام می شود بیانگر جذب سطحی بر روی جاذب است به عبارتی میزان نفوذ داخلی یا نفوذ بین ذره ای کم تر می باشد در حالی که میزان واجذب کم تر نشان دهنده جذب داخلی می باشد و نفوذ از حالت سطحی خارج می شود و برای جاذب های گران قیمت که احیاء جاذب اهمیت فراوان دارد می تواند مهم باشد (۲۹، ۳۰).

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که استفاده از جاذب های ارزان قیمت می تواند یک راه کار مناسب برای مفید واقع شدن این ضایعات و هم چنین حذف آلودگی های محیطی باشد. گیاه عدسک اصلاح شده ظرفیت جذب بالایی دارد و میزان جذب به پارامترهایی مانند زمان تماس، PH، دوز جاذب و غلظت اولیه فلوراید بستگی دارد و جاذب از ایزوترم لانگمیر نوع دو و سینتیک واکنش نوع دو بیش تر تبعیت می کند.

نتایج مشابهی نیز توسط محوی و شکوهی و همکاران نیز تأیید شده است (۲۴، ۳۳، ۳۷). هم چنین با توجه به ضرایب همبستگی می توان نتیجه گرفت که داده های تعادلی فرآیند جذب فلوراید بر روی گیاه عدسک فعال شده از ایزوترم لانگمیر نوع ۲ با $R^2=0/999$ ، بیش تر از ایزوترم های دیگر پیروی می کند. هر چند که برای بیش تر ایزوترم ها R^2 بالای ۰/۹ می باشد و تبعیت خوب جاذب ها را از مدل های ایزوترمی می رساند با توجه به این که هر چقدر K در ایزوترم فروندلیچ عدد بزرگ تری باشد، جذب مطلوب تری صورت می گیرد، در این تحقیق نیز عدد K به دست آمده در ایزوترم فروندلیچ بالای ۱ می باشد که نشان دهنده جذب مطلوب فلوراید توسط جاذب می باشد و با مطالعاتی که در زمینه جذب فلوراید وجود دارد کاملاً تطابق دارد (۱). با توجه به ضرایب سینتیکی، داده های به دست آمده بیش تر از سینتیک درجه دو پیروی می کنند و بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش می باشد که نشان دهنده جذب سریع فلوراید می باشد و با مطالعات صورت گرفته درباره جذب فلوراید توسط جاذب های مختلف مطابقت دارد (۲۹، ۳۵، ۳۶).

References

- Jorfi S, Kalantary RR, Bandpi AM, Jaafarzadeh 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.
- STripathy S, Bersillon JL, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. Separation and Purification Technology 2006; 50: 310-317.
- Fan X, Parker D, Smith M. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Research 2003; 37(20): 4929-4937.
- Ku Y, Chiou H-M. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. Water, Air, and Soil Pollution 2002; 133(1-4): 349-361.
- Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. Environmental Pollution 1998; 99(2): 285-289.
- Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. Desalination 2006; 201(1): 267-276.
- Tchomgui-Kamga E, Ngameni E, Darchen A. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. Journal of Colloid and Interface Science 2010; 346(2): 494-499.
- Thakre D, Jagtap S, Bansiwala A, Labhsetwar

- N, Rayalu S. Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water. *Journal of Fluorine Chemistry* 2010; 131(3): 373-377.
9. Miretzky P, Cirelli AF. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry* 2011; 132(4): 231-240.
 10. Chen N, Zhang Z, Feng C, Sugiura N, Li M, Chen R. Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 348(2): 579-584.
 11. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 217-218: 123-132.
 12. Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, Jung W, Lee S-H, Kim S-J, et al. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 2009; 43(2): 490-498.
 13. Wu X, Zhang Y, Dou X, Yang M. Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere* 2007; 69(11): 1758-1764.
 14. Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, Bulut VN, Duran C, Soylak M. Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168: 888-894.
 15. Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* 2002; 28: 81-86.
 16. Meenakshi S, Sundaram CS, Sukumar R. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 153(1): 164-172.
 17. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption—a review. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171(3): 811-840.
 18. Horvat T, Vidaković-Cifrek Z, Orescanin V, Tkalec M, Pevalek-Kozlina B. Toxicity assessment of heavy metal mixtures by Lemna minor L. *Science of the Total Environment* 2007; 384: 229-238.
 19. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol Removal From Aqueous Solutions by Using Azolla Filiculoides. *Health Scope* 2013; 2(1): 25-30.
 20. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Adsorption of phenol by modified azolla from Aqueous Solution. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 22(2): 13-21.
 21. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian Journal of Health Sciences* 2013; 1(1): 29-40.
 22. Diyanati RA, Yazdani J, Belarak D. Effect of sorbitol on phenol removal rate by Lemna minor. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 22(2): 58-64.
 23. Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl 2): 71-78.
 24. Mahvi AH, Boldaji MR, Dobaradaran S. Evaluating the Performance of Iron Nanoparticle Resin in Removing Fluoride from Water. *Water and Wastewater* 2009; 21(76): 33-38.
 25. Malakootian M, Yousefi N, Haghhighifard NJ. Kinetics modeling and isotherms for adsorption of phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolite. *Water and Wastewater* 2010; 22(80): 21-30.
 26. Hameed BH. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for

- removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162(2-3): 939-944.
27. Zazouli MA, Balarak D. Effect of *Azolla filiculoides* on removal of reactive red 198 in aqueous solution. *Journal of Advance in Environmental Health Research* 2013; 1(1): 44-50.
28. Zazouli MA, Balarak D. Application of *azolla filiculoides* biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health Sciences* 2013; 1(2): 43-55.
29. Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management* 2006; 78: 107-113.
30. Deng L, Su Y, Su H, Wang X, Zhua X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 143: 220-225.
31. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *Journal of Health & Development* 2013; 2(1): 1-11.
32. Pajoohehsfar SP. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environmental Science and Technology* 2009; 10(4): 219-233.
33. Shokohi R, Jafari Z. removal dye Acid Blue 113 from aqueous environment by adsorption on Activated red mud. *Medical Kordestan* 2011; 16: 55-65.
34. Wajima T, Umeta Y, Narita S, Sugawara K. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. *Desalination* 2006; 249: 323-330.
35. Kamble SP, Jagtap S, Labhsetwar NK, Thakare D, Godfrey S, Devotta S, et al. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanummodified chitosan. *Chemical Engineering Journal* 2007; 129: 173-180.
36. Tang T, Guan X, Wang J, Gao N, McPhail M, Chusuei C. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 171: 774-779.
37. Asgari G, Sidmohammadi A, Ebrahimi A, Gholami Z, Hoseinzadeh E. Study on phenol removing by using modified zolite (Clinoptilolite) with FeCl₃ from aqueous solutions. *Health System*. 2010; 6: 848-857.