

## حذف فلوراید از آب به روش جذب سطحی با استفاده از باگاس، باگاس اصلاح شده و کیتوزان

سهند جرفی<sup>۱</sup>، روشنگ رضایی کلانتری<sup>۲</sup>، انوشیروان محسنی بندی<sup>۳</sup>، نعمت ا... جعفرزاده<sup>۴</sup>، علی اسرافیلی<sup>۵</sup>، لطیفه اعلائی<sup>۵</sup>

نویسنده مسئول: تهران، میدان آرژانتین، خیابان الوند، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [r\\_rezaei@tums.ac.ir](mailto:r_rezaei@tums.ac.ir)

پذیرش: ۸۹/۱۰/۲۸

دریافت: ۸۹/۰۸/۰۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** فلوراید به شکل گسترده‌ای در صنایعی نظیر ساخت نیمه رساناها، نیروگاه های زغال سنگی برق، تولید شیشه و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد و از طریق پساب آنها به محیط زیست منتشر می‌شود. یکی از روش های حذف فلوراید، جذب سطحی با استفاده از جاذب های ارزان قیمت است. هدف از این مطالعه مقایسه کارایی جاذب های ارزان قیمت در حذف فلوراید از آب بوده است.

**روش بررسی:** مقادیر  $pH$ ، زمان تماس و دزازه جاذب بهینه و غلظت های مختلف فلوراید برای جاذب های باگاس اصلاح شده، باگاس و کیتوزان در شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. سپس ضرایب ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ بر مبنای شرایط بهینه محاسبه گردید.

**یافته ها:**  $pH$  معادل ۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دزازه جاذب ۲ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه برای هر سه جاذب حاصل شد. بیشترین بازده حذف فلوراید در شرایط بهینه، برای باگاس اصلاح شده و به میزان ۹۱ درصد به دست آمد.

**نتیجه گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که روش جذب سطحی با استفاده از باگاس اصلاح شده یک روش کارآمد و قابل اطمینان برای حذف فلوراید از محلول های آبی است.

**واژگان کلیدی:** فلوراید، آب، جذب سطحی، کیتوزان، باگاس

۱- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

۲- دکترای عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران

۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

## مقدمه

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 (۱). فلوراید و ترکیبات آن در دسترس بوده و به شکل گسترده ای در صنایعی نظیر ساخت نیمه رساناها، نیروگاه های زغال سنگی برق، تولید شیشه و سرامیک، پالایش اورانیوم، صنایع الکترو شیمیایی، تولید گرافیت های دارای خلوص بسیار بالا، پرداخت فلزات، ساخت لاستیک و کود سازی، الکترولیز آلومینا و غیره مورد استفاده قرار می گیرد و از طریق پساب آنها به محیط زیست منتشر می شود. تخلیه این فاضلاب ها به آب های سطحی منجر به آلودگی آب های زیر زمینی می شود. مطابق نتایج پایش های انجام شده، غلظت یون فلوراید در آب های زیر زمینی برخی مناطق دنیا بیشتر از حد مجاز است (۲ و ۳). فلوراید موجود در آب آشامیدنی با توجه به غلظت آن و میزان کل جذب شده می تواند مفید یا مضر باشد. فلوراید به طور خاص وقتی که در محدوده مجاز ۱ تا ۱/۵ میلی گرم بر لیتر موجود باشد، برای کودکان زیر ۸ سال مفید است، چرا که مانع پوسیدگی دندان می شود. آثار فیزیولوژیکی جذب مازاد فلوراید بر روی بدن انسان به شکل گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور کلی فلوراید در بدن انسان برای پیشگیری از پوسیدگی دندان و حفظ سلامت استخوان ها در صورت وجود در محدوده مجاز مفید است (۴). غلظت های فلوراید بیشتر از ۱ تا ۱/۵ میلی گرم بر لیتر متابولیسم عناصری مانند کلسیم و پتاسیم را در بدن تحت تاثیر قرار می دهد. متداول ترین علائم مواجهه مزمن با فلوراید شامل فلوروزیس دندانی و فلوروزیس اسکلتی 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 مهره های ستون فقرات و مخصوصا اولین

مهره گردن است. این عوارض در مناطق گرمسیری که مردم مقادیر زیادی آب مصرف می کنند و غلظت فلوراید در اثر تبخیر افزایش می یابد، تشدید می گردد (۴ و ۵). بر اساس استانداردهای WHO غلظت مجاز فلوراید در آب آشامیدنی ۱/۵ میلی گرم بر لیتر است. مشکلات آلودگی آب به فلوراید در جوامع روستایی و شهرهای کوچک و به ویژه در کشورهای جهان سوم حادتر است (۶).

تاکنون روش های زیادی نظیر ترسیب شیمیایی به وسیله نمک های کلسیم و آلومینیوم، جذب به وسیله آلومینای فعال، آلوم، چارکول، خاکستر، استفاده از گرانول تری کلسیم فسفات، رزین های تبادل یونی، فرایندهای غشایی نظیر نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز برای حذف فلوراید از آب مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود متداول ترین روش مورد استفاده برای حذف فلوراید فرایند جذب با استفاده از جاذب های مختلف نظیر کربن فعال، آلومینای فعال و کیتوزان بوده است. جذب به عنوان یک روش اقتصادی مهم و متداول برای حذف مقادیر فلوراید مازاد از محیط های آبی به ویژه در کشورهای در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است. موفقیت این روش به کاربرد جاذب های کارآمد، اقتصادی، عملیاتی و مورد قبول عموم وابسته است. معیار انتخاب یک جاذب عمدتا قابلیت آن در حذف فلوراید (ظرفیت جذب) و صرفه اقتصادی است (۷). جاذب های مختلفی نظیر بوکسیت فعال (۸)، آلومینای فعال (۹)، پودر آجر (۱۰)، بوکسیت غنی تیتانیوم (۱۱)، اکسید آهن فریک (۸) و زئولیت غنی شده با آلومینیوم (۱۲) در مطالعات مختلف به منظور حذف فلوراید از محلول های آبی مورد مطالعه قرار گرفته اند که بازده های حذف متغیری در گستره ۹۵-۵۰ درصد در غلظت های فلوراید آب خام به میزان ۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمده است.

یولین تانگ و همکاران (۲۰۰۹) قابلیت آلومینای فعال در حذف فلوراید با استفاده از فرایند جذب را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که فرایند جذب با ایزوترم فروندلیچ هم خوانی بالایی داشته و pH قلیایی بازده فرایند جذب را بهبود می دهد.

با انحلال ۰/۲۲۱ گرم از فلوراید سدیم (NaF) در آب مقطر تهیه شد. به منظور اصلاح باگاس جهت افزایش قابلیت جذب، ۵۰ گرم باگاس در یک لیتر  $\text{NaHCO}_3$  ۰/۱ مولار به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. سپس باگاس صاف شده چند مرتبه به وسیله آب مقطر شستشو شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۱۶). در این مطالعه معرف اسپندز به نسبت یک به پنج رقیق و سپس مورد استفاده قرار گرفت. محلول رفرنس مورد نیاز با اضافه کردن یک میلی لیتر معرف اسپندز و ۱ میلی لیتر معرف اسید زیرکونیل به ۱۰ میلی لیتر از آب دوبار تقطیر ساخته شد و از آن برای صفر کردن دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شد. در هر مرحله قبل از قرار دادن نمونه ها در دستگاه اسپکتروفتومتر، با محلول رفرنس جذب صفر تنظیم و سپس جذب نمونه ها اندازه گیری می شد.

#### ب. روش اجرای مطالعه

**تعیین pH بهینه جذب فلوراید:** در این مرحله محلول فلوراید با غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر و جاذب (کیتوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده) با غلظت ۲ گرم بر لیتر مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول پیش از اضافه کردن جاذب توسط اسید سولفوریک و سود غلیظ به ترتیب بر روی مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم گردید. محلول ها بر روی همزن هایدلف با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و به مدت ۱۲۰ دقیقه مخلوط شدند. پس از زمان مذکور نمونه ها از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون عبور داده شدند و غلظت فلوراید آنها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری سنجش شد.

**تعیین زمان بهینه جذب فلوراید:** پس از تعیین pH بهینه، میزان جذب نیز در غلظت ثابت فلوراید ۵ میلی گرم بر لیتر و جاذب ۲ گرم بر لیتر در زمان های ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه تعیین شد. پس از طی زمان مذکور، نمونه های برداشتی با کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون صاف شده و غلظت فلوراید هر نمونه در دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد.

بیش از ۶۵ درصد حذف فلوراید در pH بالای ۷ به دست آمد (۱۳). سایر ام و همکاران (۲۰۰۹) حذف فلوراید از آب آشامیدنی را با استفاده از کمپوزیت کیتوزان - اکسید منیزیم بررسی کردند. این کمپوزیت جدید قابلیت های برتری نسبت به اکسید منگنز مجزا در حذف فلوراید داشته و عملکرد آن تحت تاثیر pH نبود (۱۴). جاگتاب و همکاران (۲۰۰۹) در مطالعه ای کارایی کیتوزان را در حذف فلوراید به روش جذب مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که حداکثر جذب فلوراید در pH معادل ۶/۷ و در زمان تماس ۲۰ دقیقه حاصل شد و حضور یون های دیگر نظیر کلرور و سولفات به شدت با جذب فلوراید رقابت می کنند (۱۵). در مطالعه دیگری توسط نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) حذف فلوراید توسط بقایای زاید کارخانجات ساخت آلوم مورد بررسی قرار گرفت، بیشترین مقدار فلوراید حذف شده به میزان ۸۵ درصد در دزای جاذب ۱۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلوراید ۱۰ میلی گرم بر لیتر و محدوده pH معادل ۳-۸ به دست آمد (۸).

با نگرش به مطالعات انجام شده توسط سایر محققان و بررسی های صورت گرفته کارایی کیتوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه تعیین بازده حذف فلوراید به روش جذب با استفاده از باگاس اصلاح شده و باگاس به عنوان ضایعات کشاورزی و جاذب ارزان قیمت و مقایسه آن با کیتوزان است. در این مطالعه شرایط بهینه و عوامل مؤثر در بهره برداری شامل pH و زمان تماس و غلظت جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

#### مواد و روش ها

##### الف. مواد و معرف ها

جاذب کیتوزان دارای درجه آزمایشگاهی با خلوص ۸۵ درصد از شرکت سیگما خریداری شد. باگاس مورد استفاده نیز از شرکت کشت و صنعت کارون تهیه گردید. باگاس را ابتدا آسیاب کرده سپس از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. محلول استوک ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر فلوراید

$$q = \frac{Bq_m C_e}{1 + BC_e} \quad (3)$$

$B$  و  $q_m$  ثابت های تجربی

پارامترهای  $q$  و  $C_e$  مشابه ایزوترم فروندلیچ هستند.

مدل خطی ایزوترم لانگمیر به صورت زیر است (۱۷ و ۱۸):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Bq_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

رسم مقادیر  $\frac{1}{q}$  در برابر  $\frac{1}{C_e}$  بنا بر معادله ۴ یک خط مستقیم می دهد که شیب آن برابر  $\frac{1}{Bq_m}$  است و عرض از مبدا آن برابر  $\frac{1}{q_m}$  است.

ایزوترم های جذب فروندلیچ و لانگمیر در این مطالعه بر اساس غلظت تعادلی فلوراید ( $C_e$ )، ظرفیت جذب،  $\ln C_e$  و  $\ln \frac{1}{q}$  در غلظت های مختلف فلوراید ورودی و غلظت بهینه جاذب های باگاس اصلاح شده، باگاس و کیتوزان (غلظت ۸ میلی گرم بر لیتر) حاصل شد.

ظرفیت جذب جاذب ها بنا بر رابطه زیر محاسبه گردیده است.

$$q = \frac{C_o - C_e}{M} \quad (5)$$

در این رابطه  $q$  برابر با ظرفیت جذب ( $\text{mg/g}$ )،  $M$  برابر جرم جاذب، ( $\text{g}$ )،  $C_o$  برابر غلظت ورودی و  $C_e$  برابر با غلظت تعادلی است.

### ج. روش سنجش فلوراید

برای تهیه منحنی کالیبراسیون غلظت های مختلفی از فلوراید با استفاده از محلول استوک ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. بعد از اضافه کردن معرف ها (یک میلی لیتر اسیدزیرکونیل و یک میلی لیتر معرف اسپندز) جذب محلول های استاندارد تهیه شده در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده می شد. براساس جذب های خوانده شده برای غلظت های معلوم، منحنی استاندارد رسم شد (۱۹).

از این منحنی برای به دست آوردن غلظت نمونه های مجهول با جذب های خوانده شده از دستگاه اسپکتروفتومتری CECIL مدل ۷۴۰۰ ساخت کشور انگلستان استفاده گردیده است. کلیه اندازه گیری های در هر مرحله سه بار تکرار شد.

**تعیین دزازه بهینه جاذب:** پس از تعیین pH و زمان بهینه برای غلظت ثابت فلوراید (۵ میلی گرم بر لیتر)، میزان جذب (کیتوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده) در پنج غلظت جاذب ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر تعیین شد. غلظت فلوراید خروجی در pH و زمان بهینه، پس از عبور دادن از فیلتر اندازه گیری شد.

**تعیین تاثیر غلظت فلوراید بر کارایی جاذب:** پس از تعیین pH، زمان و دز بهینه جاذب، کارایی جاذب های کیتوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده در حذف فلوراید در غلظت های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۱۸ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر در ده ارلن ۲۵۰ میلی لیتری تعیین شد.

**تعیین ایزوترم جذب فلوراید:** در این پژوهش از مدل های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای مدل سازی ریاضی فرایند جذب فلوراید استفاده شد.

### مدل ایزوترم فروندلیچ

معادله ۱ نشان دهنده مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ است (۱۷ و ۱۸).

$$q = KC_e^n \quad (1)$$

$q = \frac{X}{m}$ : نسبت جرمی فاز جامد که عبارت است از جرم ماده جذب شده نسبت به جرم ماده جاذب

$C_e$ : غلظت در حال تعادل

$K$ : ثابت تجربی (ضریب معادله فروندلیچ)

با رسم منحنی معادله فوق در یک کاغذ لگاریتمی که محور عمودی آن  $q$  و محور افقی آن  $C_e$  است، یک خط راست به دست می آید. شیب این خط برابر  $\frac{1}{n}$  و عرض از مبدا آن  $K$  است. هرچه مقدار  $\frac{X}{m}$  بزرگ تر باشد، استفاده از جاذب اقتصادی تر است (۱۷ و ۱۸). معادله خطی ایزوترم فروندلیچ به شکل زیر است:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

### مدل ایزوترم لانگمیر

مدل ریاضی این ایزوترم در معادله ۳ نشان داده است:

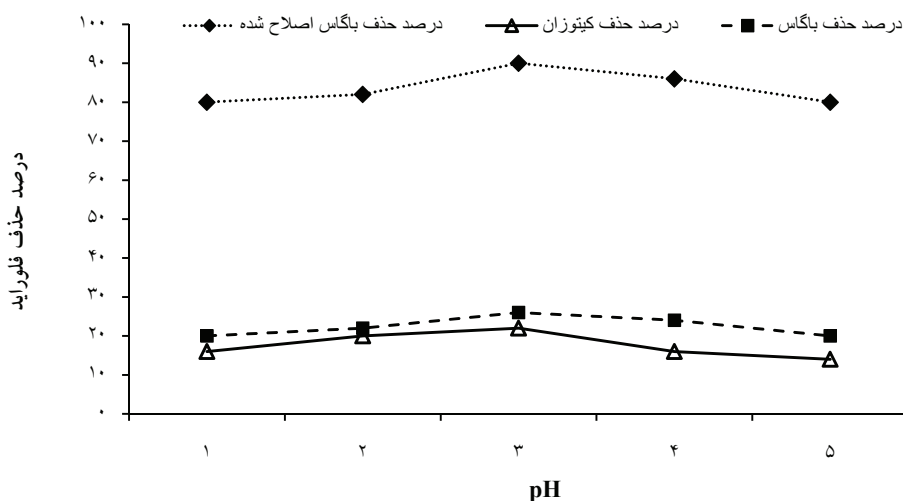
## یافته ها

### pH بهینه حذف فلوراید با استفاده از کیتوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده

نتایج مرحله تعیین pH بهینه جذب در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف فلوراید در مورد باگاس در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در pH معادل ۷ و به میزان ۲۶ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/062$ ) بوده است. به هنگام کاربرد کیتوزان بیشترین بازده حذف فلوراید در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در pH معادل ۷ به میزان ۲۲ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/036$ ) و بیشترین بازده حذف برای باگاس اصلاح شده نیز در pH معادل ۷ به میزان ۹۰ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/13$ ) حاصل شد. برای ادامه آزمایش ها برای هر سه جاذب مقادیر pH بهینه معادل ۷ در نظر گرفته شد.

(انحراف معیار  $\pm 0/18$ ) مشاهده شد. بیشترین مقادیر حذف فلوراید به هنگام استفاده از کیتوزان به عنوان جاذب، به میزان ۲۰ درصد در زمان های تماس ۱۲۰ دقیقه (انحراف معیار  $\pm 0/098$ ) و ۲۴۰ (انحراف معیار  $\pm 0/082$ ) دقیقه به دست آمد. زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل با مقادیر حذف ۹۱ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/053$ )، ۲۲ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/035$ ) و ۱۶ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/067$ ) به ترتیب برای باگاس اصلاح شده، باگاس و کیتوزان در ادامه آزمایش ها انتخاب شد. **غلظت بهینه جاذب برای حذف فلوراید**

نتایج تعیین غلظت بهینه جاذب در pH و زمان تماس بهینه در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین بازده حذف فلوراید توسط جاذب باگاس در pH و زمان تماس بهینه تعیین شده

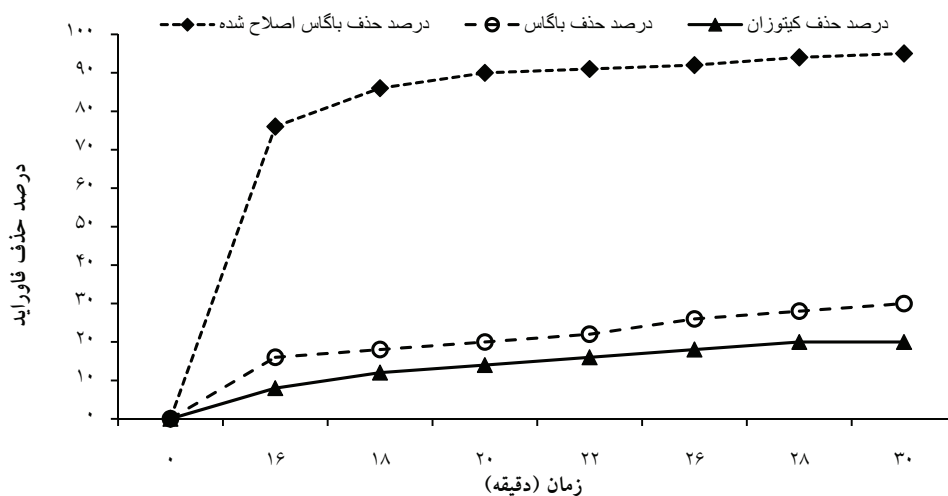


شکل ۱: بازده حذف فلوراید در pH های مختلف و غلظت ثابت فلوراید ۵ میلی گرم بر لیتر غلظت جاذب (۲ گرم بر لیتر)

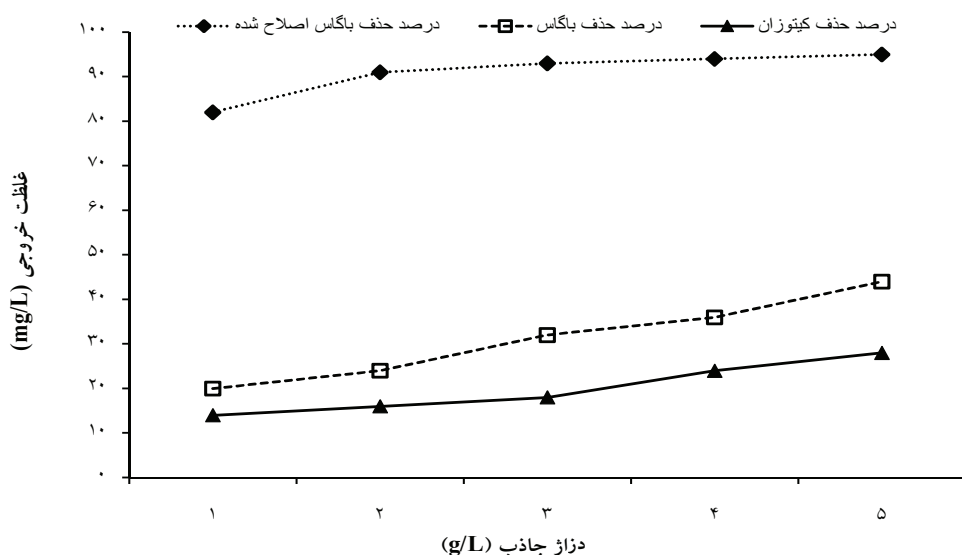
### زمان بهینه جذب فلوراید

نتایج تعیین زمان بهینه جذب فلوراید در pH بهینه برای هر سه جاذب در شکل ۲ ارائه شده است. بیشترین میزان حذف فلوراید توسط باگاس و باگاس اصلاح شده در pH بهینه ۷ و در زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، به ترتیب ۳۰ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/047$ ) و ۹۵ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/36$ ) و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه ۲۸ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/093$ ) و ۹۴ درصد

به میزان ۴۴ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/03$ ) در غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر به دست آمد. جاذب کیتوزان با غلظت ۵ گرم بر لیتر در شرایط pH و زمان تماس بهینه دارای بهترین بازده حذف به میزان ۲۸ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/073$ ) بود. بازده حذف فلوراید توسط باگاس اصلاح شده در غلظت های جاذب ۲ و ۵ گرم بر لیتر به ترتیب ۹۱ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/27$ ) و



شکل ۲: بازده حذف فلوراید در pH بهینه و غلظت ثابت فلوراید ۵ میلی گرم بر لیتر در زمان های مختلف غلظت جاذب (۲ گرم بر لیتر)



شکل ۳: بازده حذف فلوراید در pH و زمان بهینه و غلظت ثابت فلوراید ۵ میلی گرم بر لیتر در غلظت های مختلف جاذب

غلظت فلوراید ورودی ۱۸ میلی گرم بر لیتر به میزان ۱۳/۳ درصد (انحراف معیار  $\pm 0.023$ ) و غلظت فلوراید ورودی ۲ میلی گرم بر لیتر به میزان ۲۵ درصد (انحراف معیار  $\pm 0.062$ ) به دست آمد. کم ترین و بیشترین بازده حذف فلوراید برای جاذب کیتوزان نیز در غلظت فلوراید ورودی ۱۸ میلی گرم بر لیتر با بازده حذف ۱۰/۵ درصد (انحراف معیار  $\pm 0.052$ ) و غلظت فلوراید ورودی ۲ میلی گرم بر لیتر با بازده حذف ۲۰

۹۵ درصد (انحراف معیار  $\pm 0.053$ ) به دست آمد. به دلیل بازده حذف بیش از ۹۰ درصد، غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر برای هر سه جاذب به عنوان دز بهینه جاذب تعیین شد.

#### بازده جذب غلظت های مختلف فلوراید در شرایط بهینه

نتایج بازده حذف فلوراید در شرایط بهینه و غلظت های مختلف فلوراید در شکل ۴ ارائه شده است. کم ترین و بیشترین بازده حذف فلوراید توسط باگاس به ترتیب در

۳ مشاهده شد (۲۱ و ۲۲). جاذب های مورد استفاده در تحقیق آنان هیدروکسید تیتانیوم و زیرکونیوم اشباع شده با Cashew بوده است. تانگ و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که جذب فلوراید به شدت تحت تاثیر pH بوده و بیشترین جذب توسط گرانول های هیدروکسید آهن ۳ ظرفیتی در محدوده pH معادل با ۳-۶/۵ حاصل شد (۲۳). در تحقیق حاضر تغییر pH تاثیر چندانی بر جذب فلوراید نداشته است به طوری که بیشترین اختلاف در راندمان حذف در محدوده pH معادل با ۱۱-۳ تنها در حدود ۱۰ درصد بوده است. در تحقیق انجام شده توسط نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) و سایر ام و همکاران (۲۰۰۹) نیز تفاوت چندانی در راندمان جذب فلوراید در محدوده های به ترتیب، ۸-۳ و ۱۰-۴ مشاهده نشد (۱۴-۸): در تحقیق بیسواز و همکاران (۲۰۰۹) که جذب فلوراید توسط جاذب کمپوزیت آهن - قلع را مورد بررسی قرار دادند در محدوده pH معادل با ۷/۵-۵ ظرفیت جذب ثابت بوده است (۲۴).

#### تاثیر زمان تماس بر حذف فلوراید

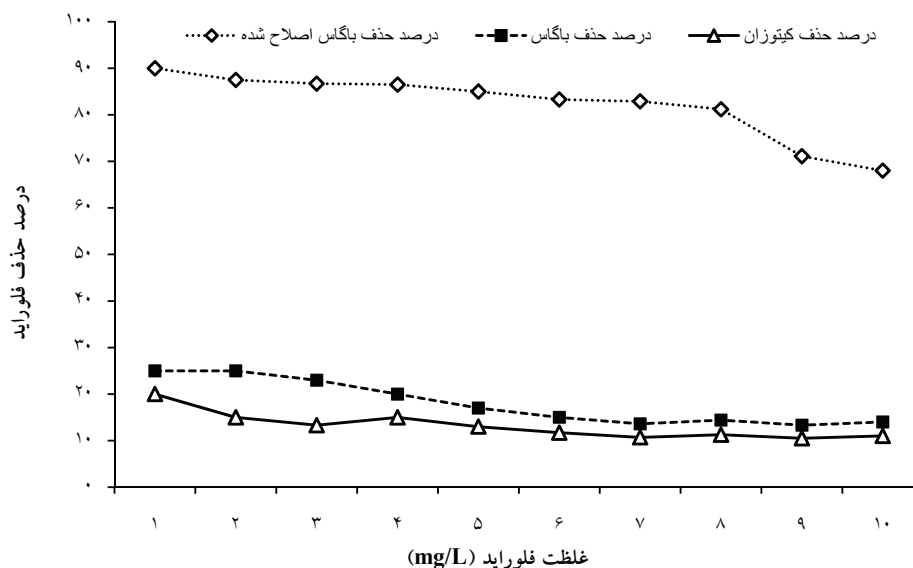
تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف فلوراید توسط سه جاذب کتیوزان، باگاس و باگاس اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده

درصد (انحراف معیار  $\pm 0/43$ ) به دست آمد. کم ترین و بیشترین بازده حذف فلوراید برای جاذب باگاس اصلاح شده در غلظت فلوراید ورودی ۲۰ میلی گرم بر لیتر با بازده حذف ۶۸ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/86$ ) و غلظت فلوراید ورودی ۲ میلی گرم بر لیتر با بازده حذف ۹۰ درصد (انحراف معیار  $\pm 0/14$ ) به دست آمد.

#### بحث

#### تاثیر pH بر حذف فلوراید

شکل ۱ نشان می دهد که بیشترین میزان حذف فلوراید در محدوده pH معادل ۵-۹ بوده و در مورد هرسه جاذب در pH معادل با ۷ بیشترین راندمان حذف مشاهده شده است. در تحقیق کمبل و همکاران (۲۰۰۷) که جذب فلوراید با استفاده از کتیوزان و کتیوزان اصلاح شده با لانتانیوم مورد بررسی قرار گرفت، بیشترین میزان حذف نیز در محدوده pH معادل با ۵-۹ بوده و بالاترین راندمان حذف در pH معادل با ۶-۷ به دست آمد (۲۰). اما نتایج تحقیق واجیما و همکاران (۲۰۰۹) و آلاگوموتو و راجان (۲۰۱۰) بیشترین راندمان حذف فلوراید در pH معادل



شکل ۴: بازده حذف فلوراید در pH، زمان و غلظت جاذب بهینه ثابت و غلظت های مختلف فلوراید

شده است. نرخ حذف فلوراید در ۳۰ دقیقه اول سریع بوده و به تدریج کند شده است. در تحقیق کمبل و همکاران (۲۰۰۷) و سایرین و همکاران (۲۰۰۹) نیز سرعت حذف در ۳۰ دقیقه اول زیاد بوده و سپس سرعت حذف کاهش یافته است (۲۰۱۴). با توجه به راندمان حذف پس از یک ساعت و عدم تغییر اساسی در میزان حذف بعد از زمان مذکور، زمان یک ساعت به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. واجیما و همکاران (۲۰۰۹) نیز زمان تعادل یک ساعت را برای حذف فلوراید با استفاده از هیدروکسیدتیتانیوم در نظر گرفتند (۲۱). در تحقیق تانگ و همکاران (۲۰۰۹) ۷۰ درصد حذف در یک ساعت اول و ۹۵ درصد حذف در طی ۵ ساعت رخ داد. در تحقیق حاضر ۹۰ درصد حذف در طی ۴۵ دقیقه و ۹۵ درصد در طی دو ساعت اتفاق افتاد و بعد از ۴ ساعت درصد حذف هیچ تغییری نکرد.

#### تاثیر دزای جذب بر حذف فلوراید

غلظت تعادلی فلوراید با افزایش جرم جاذب کاهش یافت (۱۴) به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۱ به ۵ گرم بر لیتر غلظت فلوراید خروجی از ۰/۹ میلی گرم بر لیتر به ۰/۲۵ میلی گرم بر لیتر کاهش و راندمان جذب از ۸۲ درصد به ۹۵ درصد افزایش یافت. در تحقیق نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) نیز غلظت تعادلی فلوراید با افزایش دزای جذب کاهش و راندمان افزایش یافت به طوری که با افزایش دزای جذب از ۱ به ۳۰ گرم بر لیتر راندمان از ۴۵ درصد به ۹۵ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۴/۵ به کم تر از ۰/۵ میلی گرم بر گرم کاهش یافت (۸). در تحقیق حاضر با افزایش دزای جذب از ۱ به ۵ گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۴/۱ به ۰/۹۵ میلی گرم بر گرم کاهش یافت. با توجه به این که غلظت جاذب تنها ۵ برابر افزایش یافت ولی ظرفیت جذب به یک چهارم کاهش یافت، می توان گفت نتیجه بسیار مناسبی است.

در تحقیق کمبل و همکاران (۲۰۰۷) نیز با افزایش دزای جذب از ۱/۵ به ۲۰ گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۳/۱ به ۰/۴ میلی گرم بر گرم کاهش یافت (۲۰). در تحقیق بیسواز و همکاران (۲۰۰۹) با افزایش دزای جذب از ۲ به ۱۶ گرم بر لیتر

ظرفیت جذب از ۴ به ۱/۵ میلی گرم بر گرم کاهش یافت (۲۴). با توجه به این که با افزایش غلظت اولیه فلوراید ظرفیت جذب افزایش می یابد بیشترین ظرفیت جذب در محدوده غلظتی این تحقیق، (۲۰-۲ میلی گرم بر لیتر) در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر فلوراید و به میزان ۶/۸ میلی گرم فلوراید بر هر گرم باگاس اصلاح شده بوده است. در صورتی که برای باگاس و کیتوزان همین پارامتر به میزان ۱/۴ و ۱/۱ میلی گرم فلوراید بر گرم جاذب بوده است. نتایج نشان می دهند باگاس جاذب مناسبی برای حذف فلوراید است و اصلاح آن می تواند ظرفیت جذب را تا حدود ۶ برابر افزایش دهد به طوری که نسبت به جاذب های مورد استفاده در سایر تحقیقات نیز ظرفیت بالاتری حاصل گردید (۸، ۲۰-۲۴). ظرفیت جذب فلوراید توسط کیتوزان در تحقیق انجام شده توسط سایرین و همکاران (۲۰۰۹) و ویزوانتان و میناکشی (۲۰۱۰) در حدود ۰/۰۵۲ میلی گرم بر گرم بوده است (۱۴ و ۲۵). هم چنین راندمان حذف فلوراید با غلظت اولیه ۵/۳۵ میلی گرم بر لیتر توسط کیتوزان در تحقیق تاکر و همکاران (۲۰۱۰) تنها در حدود ۱۰ درصد بوده است (۲۶). در صورتی که در تحقیق حاضر برای غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر با جاذب کیتوزان به میزان ۱ و ۵ گرم بر لیتر راندمان حذف به ترتیب ۱۴ و ۲۸ درصد بوده است. در تحقیق ویزوانتان و میناکشی (۲۰۱۰) کمپوزیت هیدروتالیت کیتوزان به عنوان یک جاذب مناسب دارای ظرفیت جذب به میزان ۱/۲۵۵ میلی گرم بر گرم بوده است (۲۶).

#### تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر حذف آن

تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر راندمان حذف با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه فلوراید از ۲ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف از ۹۰ به ۶۸ درصد کاهش یافت. در تحقیق کمبل و همکاران (۲۰۰۷) نیز با افزایش غلظت اولیه درصد حذف کاهش یافت (۲۰).

به طور کلی ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه فلوراید افزایش می یابد که می تواند مربوط به سایت های فعال کم تر باشد، زیرا با افزایش غلظت نفوذ و فعالیت فلوراید افزایش



و فروندلیچ برای هر سه جاذب باگاس اصلاح شده، باگاس و کیتوزان دارای همبستگی مناسبی (بیش از ۰/۹۵) با داده ها می باشند. بنابراین هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ به عنوان مدل هم دمای جذب برای باگاس اصلاح شده، باگاس و کیتوزان انتخاب می شوند. مدل لانگمیر با ضریب همبستگی ۰/۹۹ برای باگاس اصلاح شده تناسب بیشتری نسبت به ایزوترم فروندلیچ دارد.

### نتیجه گیری

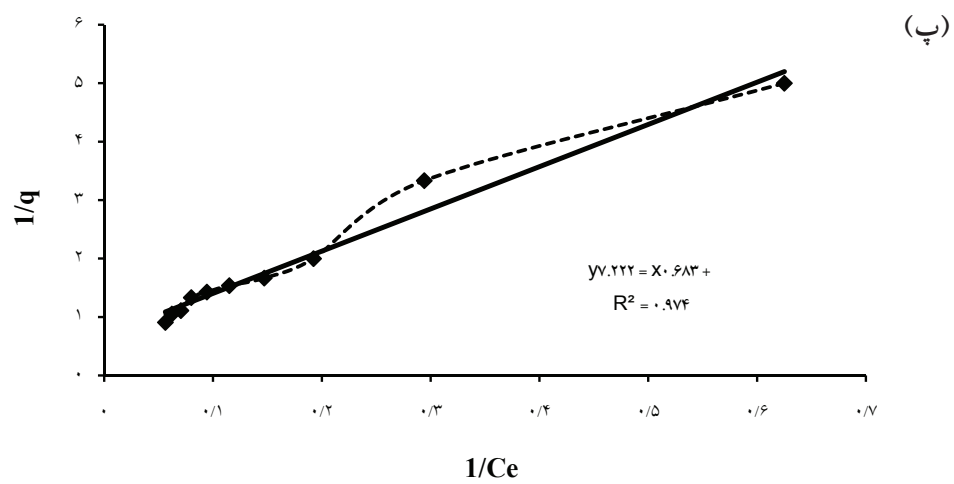
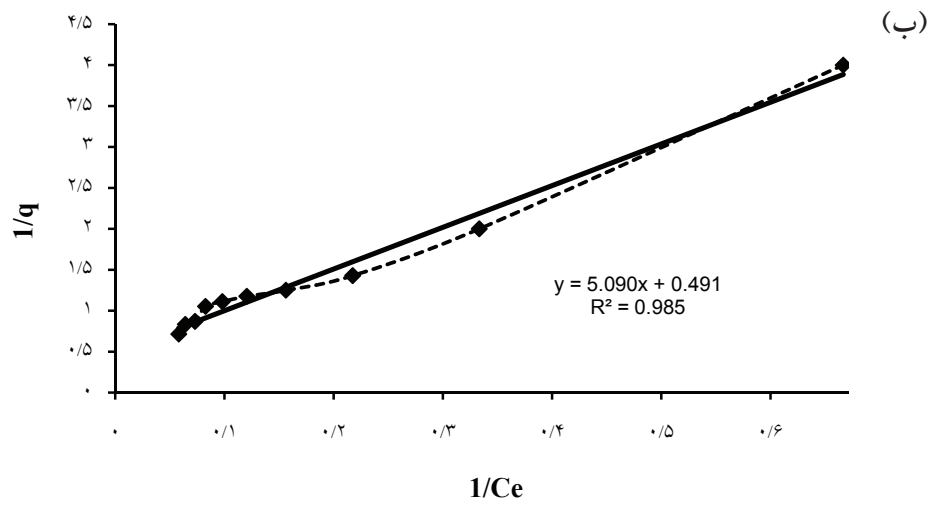
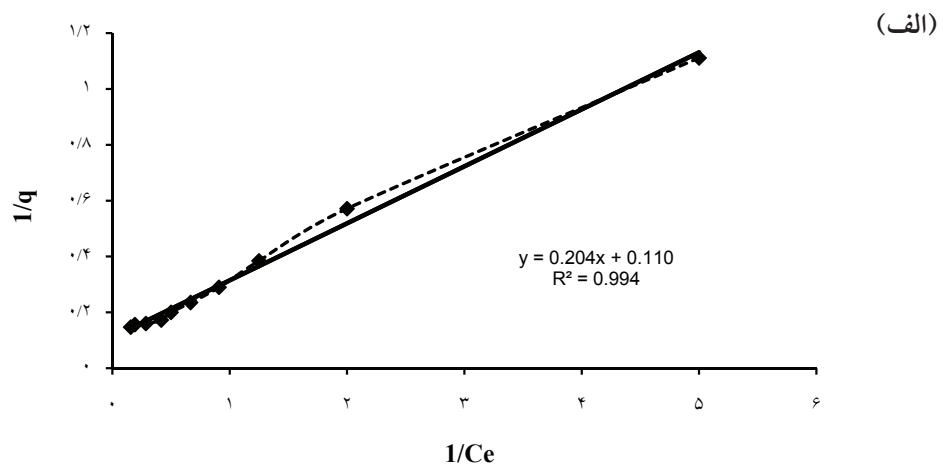
استفاده از جاذب های ارزان قیمت و یا موادی که به عنوان زایدات کشاورزی و یا صنعتی تولید می شوند می تواند یک راهکار مناسب برای مفید واقع شدن این ضایعات و هم چنین حذف آلودگی های محیطی باشد. در بررسی استفاده از باگاس و یا باگاس اصلاح شده برای حذف فلوراید اضافی از آب و مقایسه آن با کیتوزان نشان داده شد، کیتوزان و باگاس ظرفیت جذب قابل توجهی برای فلوراید نداشته اما باگاس اصلاح شده با ظرفیت جذب ۶/۸ میلی گرم فلوراید بر هر گرم جاذب دارای قابلیت خوبی برای جذب فلوراید است. هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر برای این فرایند با ضریب هم بستگی مناسبی قابل کاربرد بوده، اما ایزوترم لانگمیر با ضریب هم بستگی ۰/۹۹ دارای تناسب بیشتری نسبت به فروندلیچ است.

**شرایط بهینه جذب عبارتند از:** pH معادل با ۷، زمان تماس یک ساعت و دوز جاذب به میزان ۲ گرم بر لیتر که می تواند راندمان بیش از ۹۰ درصد را حاصل نماید. با توجه به نتایج به دست آمده می توان اظهار نمود که فرایند جذب به وسیله باگاس اصلاح شده می تواند به عنوان یک روش عملی، قابل اطمینان و کارآمد برای حذف مقادیر مازاد فلوراید از منابع آب مد نظر قرار گیرد. این جاذب قادر است در شرایط بهینه غلظت فلوراید را به کم تر از ۱/۵ میلی گرم بر لیتر برساند بنابراین به عنوان یک جاذب موثر برای حذف فلوراید از آب های آشامیدنی مطرح است.

می یابد که موافق با نظر نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) است (۸).

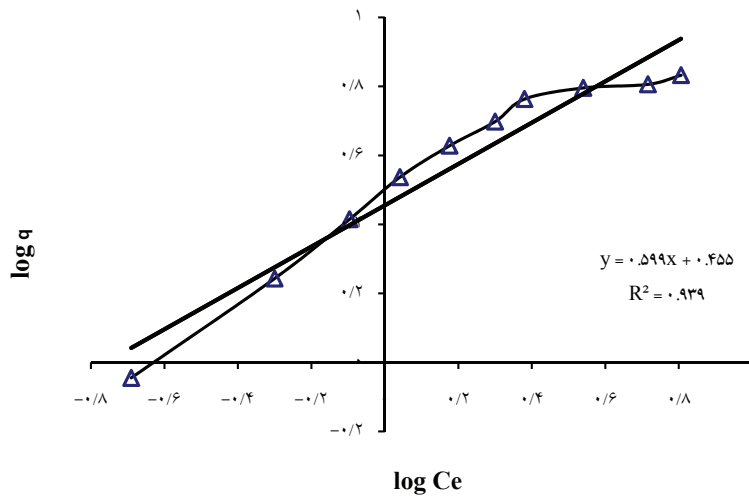
### ایزوترم های جذب

روند کلی نتایج حاکی از کاهش بازده حذف فلوراید به موازات افزایش غلظت فلوراید ورودی برای هر سه جاذب است. نتایج تعیین ضرایب و معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است. مقدار ضرایب B و  $q_m$  در ایزوترم لانگمیر برای باگاس معادل ۰/۰۹۷ و ۲/۰۳۴ با ضریب همبستگی ۰/۹۸ و برای کیتوزان معادل ۰/۰۹۵ و ۱/۴۶۳ با ضریب همبستگی ۰/۹۷ تعیین شد. هم چنین مقادیر ضرایب B و  $q_m$  برای باگاس اصلاح شده به ترتیب ۰/۵۴۳ لیتر بر میلی گرم و ۹/۰۳۳ میلی گرم بر گرم با ضریب همبستگی ۰/۹۹ است. در مطالعه ای توسط نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) مقادیر ضرایب B و  $q_m$  به ترتیب ۰/۰۱۶۸ و ۱۵۳/۸ به دست آمد (۸). مقدار ضرایب K و n در ایزوترم فروندلیچ برای باگاس معادل ۰/۲۳۱ و ۱/۶۲۳ با ضریب همبستگی ۰/۹۵ و برای کیتوزان معادل ۰/۱۴۵ و ۱/۴۵۴ با ضریب همبستگی ۰/۹۸ تعیین شد. ضرایب K و n برای باگاس اصلاح شده به ترتیب ۲/۸۱۲ و ۱/۶۹۹ با ضریب همبستگی ۰/۹۳ می باشد. در تحقیق کمبل و همکاران (۲۰۰۷) پیرامون حذف فلوراید با استفاده از کیتین و کیتوزان اصلاح شده، مقادیر ضرایب K و n برای کیتین ۰/۳۴ و ۰/۷ و برای کیتوزان اصلاح شده ۱/۲۷ و ۰/۸۹۷ به دست آمد (۲۰). با توجه به این که هر چه K بزرگتر باشد، جذب مطلوب تری صورت می گیرد، مشاهده می گردد که مقادیر ضریب K حاصل از تحقیق حاضر تقریباً دو برابر ضریب K حاصل از تحقیق کمبل و همکاران بوده است. بنابراین باگاس اصلاح شده کارایی بیشتری در حذف فلوراید نسبت به کیتوزان اصلاح شده دارد. مقادیر K این تحقیق از مقادیر K حاصله در تحقیق نیگوسی و همکاران (۲۰۰۷) بیشتر بوده (۸)، اما نسبت به تحقیق سایرین و همکاران (۲۰۰۹) پیرامون کیتوزان اصلاح شده با منیزیم کم تر بوده است (۱۴). مقایسه نتایج تعیین ضرایب و معادلات خطی مربوط به ایزوترم های جذب بیانگر آن است که هر دو ایزوترم لانگمیر

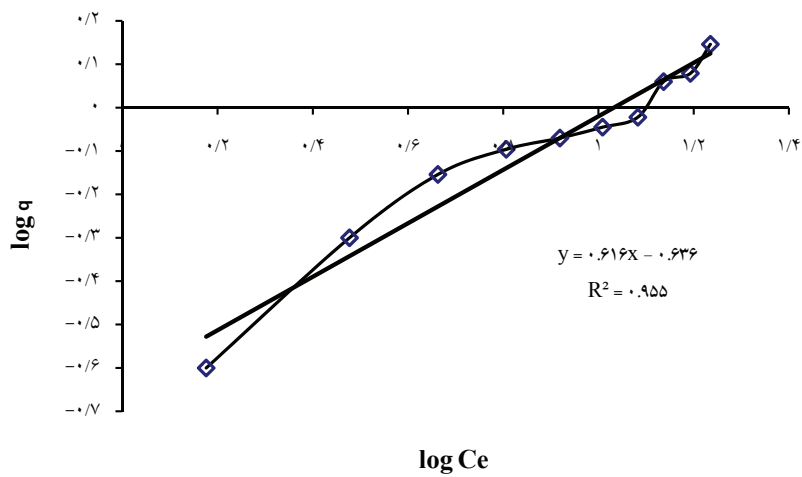


شکل ۵: ایزوترم جذب لانگمیر یون فلوراید در شرایط بهینه تعیین شده:  
الف) باگاس اصلاح شده، ب) باگاس، پ) کیتوزان

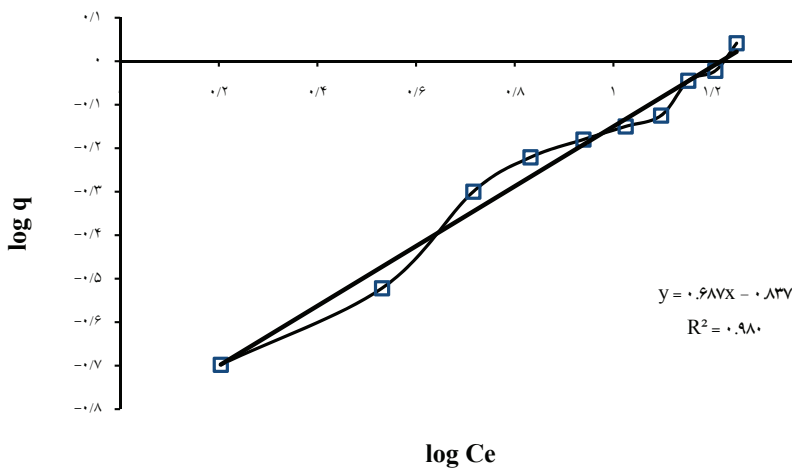
(الف)



(ب)



(پ)



شکل ۶: ایزوترم جذب فروندلیچ یون فلوراید در شرایط بهینه تعیین شده:  
الف) باگاس اصلاح شده، ب) باگاس، پ) کیتوزان

جدول ۱: ضرایب مدل های ایزوترم

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمیر			نوع جاذب
K	n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub>	B	R <sup>2</sup>	
۲/۸۱۲	۱/۶۹۹	۰/۹۳	۹/۰۳۳	۰/۵۴۳	۰/۹۹	باگاس اصلاح شده
۰/۲۳۱	۱/۶۲۳	۰/۹۵	۲/۰۳۴	۰/۰۹۷	۰/۹۸	باگاس
۰/۱۴۵	۱/۴۵۴	۰/۹۸	۱/۴۶۳	۰/۰۹۵	۰/۹۷	کیتوزان

## منابع

- Tripathy SS, Bersillon JL, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology*. 2006;50:310–17.
- Li YH, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z, et al. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Material Research Bulletin*. 2003;38:469–76.
- Shen F, Chen X, Gao P, Chen C. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*. 2003; 58: 987–93.
- Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164:271–78.
- Yao R, Meng F, Zhang L, Ma D, Wang M. Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165:454–60.
- Zakia A, Bernard B, Nabil M, Mohamed T, Stephan N, Azzedine E. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*. 2001;133:215–23.
- Ayoub S, Gupta A, Bhakat P, Bhat VT. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal*. 2008;140:6–14.
- Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi BS. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147:954–63.
- Li H, Wang S, Cao A, Zhao D, Zhang X, Xu C, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physical Letter*. 2003;350:412–16.
- Yadav A, Kaushik C, Haritash A, Kansal A, Rani N. Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;128:289–93.
- Das N, Pattanaik P, Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal Colloid Interface Science*. 2005;292:1–10.
- Onyango M, Kojima S, Aoyi O, Bernardo E, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal Colloid Interface Science*. 2004;279:341–50.
- 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 Engineering Aspects*. 2009;337:33–38.
- Sairam Sundarama C, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163:618–24.
- Jagtap S, Thakre D, Wanjari S, Kamble S, Labhsetwar N, Rayalu S. New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;332:280–90.
- Kumar U, Bandypadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. 2006;97:104–109.

17. Montgomery J. Water Treatment: Principles and Design. New York: John Wiley and Sons; 1992.
18. Crittenden J, Trussell R, Hand D, Howe K, Tchobanoglous G. Water Treatment: Principles and Design. New York: John Wiley and Sons; 2005.
19. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
20. Kamble SP, Jagtap S, Labhsetwar NK, Thakare D, Godfrey S, Devotta S, Rayalu SS. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. Chemical Engineering Journal. 2007;129:173–80.
21. Wajima T, Umata Y, Narita S, Sugawara K. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. Desalination. 2006;249:323–30.
22. Alagumuthu G, Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. Chemical Engineering Journal. 2010;158:451–57.
23. 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;171:774–79.
24. Biswas K, Gupta K, Chand Ghosh U. Adsorption of fluoride by hydrous iron(III)–tin(IV) bimetal mixed oxide from the aqueous solutions. Chemical Engineering Journal. 2009;149:196–206.
25. Viswanathan N, Meenakshi S. Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. Applied Clay Science. 2010;48:607–11.
26. 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;131:373–77.

## **Fluoride Removal from Water By Adsorption using Bagasse, Modified Bagasse and Chitosan**

Jorfi S.<sup>1</sup>, \*Rezaei Kalantary R.<sup>2</sup>, Mohseni Bandpi A.<sup>3</sup>, Jaafarzadeh N.<sup>4</sup>, Esrafil A.<sup>2</sup>, Alaei L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Mazandaran, Iran

<sup>4</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Jondishapour University of Medical Sciences, Khouzastan, Iran

Received; 30 August 2010 Accepted; 27 November 2010

### **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Fluoride is widely used in industries such as manufacture of semi-conductors, power plants, glass production etc and release to the environment via their effluents. The purpose of this study was to compare the efficiency of low price adsorbents in fluoride removal from water.

**Materials and Methods:** The optimum values of pH, contact time and adsorbent dosage were determined and different concentrations of fluoride were experimented in lab scale conditions for bagasse, modified bagasse and chitosan. Then Langmuir and Freundlich coefficient were determined based on optimum conditions.

**Results:** The pH value of 7, contact time of 60 min and adsorbent dosage of 2 g/L were determined as optimum conditions for all three adsorbents. The most fluoride removal efficiency of 91% was obtained for modified bagasse in optimum conditions.

**Conclusion:** Based on data obtained in this study, it can be concluded that adsorption by modified bagasse is an efficient and reliable method for fluoride removal from liquid solutions.

**Key words:** Fluoride, Water, Adsorption, Chitosan, Bagasse

---

\*Corresponding Author: [roshanak.r.k@gmail.com](mailto:roshanak.r.k@gmail.com)

Tel: +9821 88771118 Fax: +982188779487