

# بررسی جذب فلوراید با استفاده از پودر تهیه شده از پوسته حلزون از محیط های آبی

قربان عسگری<sup>۱</sup>، عبدالمطلب صید محمدی<sup>۱</sup>، \* جمال مهرعلیپور<sup>۲</sup>، عادل احمدزاده<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان  
<sup>۲</sup> کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان

\* نویسنده مسئول: همدان، رو به روی پارک مردم، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، دانشکده بهداشت، کمیته تحقیقات دانشجویی

ایمیل: jamalmehralipour@yahoo.com

## مقاله پژوهشی

### چکیده

**مقدمه و هدف:** یون فلوراید در غلظت های مجاز برای انسان ضروری است و در غلظت های بالا یک ترکیب بسیار سمی و خطرناک برای سلامتی انسان است. در این مطالعه کارایی پوست حلزون در جذب فلوراید از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

**مواد روش ها:** در این مطالعه تجربی، توانایی پوسته حلزون در جذب فلوراید مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از آزمایشات، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فلوراید با غلظت اولیه مشخص و pH معین در دستگاه شیکر-انکوباتور شیک داده شد. تاثیر پارامترهای مختلف، (۳-۱۱) pH، زمان واکنش (۵-۶۰ دقیقه)، غلظت اولیه فلوراید (۵-۱۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب (۲/۵-۰/۲۵ گرم) مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس مدل XL-۳۰ و همچنین آنالیز EDX صورت گرفت. غلظت قبل و بعد از انجام فرایند جذب توسط روش پیشنهادی شرکت هک (HACH) اندازه گیری شد.

**یافته ها:** آنالیز پوسته حلزون با روش EDX نشان داد که بخش اعظم از کلسیم تشکیل شده است و سایر ترکیبات آن شامل منیزیم، آلومنیوم و سیلیکات است. نتایج آزمایش بیانگر آن است که بالاترین راندمان جذب فلوراید در PH=۷، میزان دوز جاذب برابر ۰/۵ گرم، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه فلوراید برابر ۵ میلی گرم در لیتر رخ می دهد. بررسی سینتیک جذب نشان داد که از سینتیک جذب شبه درجه دو تبعیت می کند. ایزوترم جذب فلوراید در پوسته حلزون نیز از مدل لانگمویر تبعیت می کند.

**بحث و نتیجه گیری:** با توجه به نتایج، پوسته حلزون، یک جاذب با راندمان مناسب و هزینه کم گزینه مناسب برای حذف فلوراید از محیط های آبی می باشد.

**واژه های کلیدی:** پوسته حلزون، جذب، فلوراید، ایزوترم، سینتیک.

## مقدمه

حضور مواد معدنی مختلف در منابع آبی (سطحی و زیرزمینی) می تواند مفید یا مضر باشد. یکی از عناصر موجود در این منابع یون فلوراید است. فلوراید به عنوان یک میکرونوترینت در منابع آبی برای انسان و حیوانات محسوب می شود. حضور این عنصر در غلظتهای مجاز باعث استحکام استخوان و مینای دندان مخصوصا کودکان میشود (۱، ۲). اما افزایش بیش از حد مجاز غلظت فلوراید باعث ایجاد عوارض مختلفی میشود که میتوان به فلوروزیس اشاره کرد که در دو حالت دندانی و استخوانی بر حسب غلظت فلوراید موجود رخ می دهد. همچنین در تماس طولانی مدت غلظت بالای فلوراید میتواند باعث بیماری سرطان، استئواسلرکس و اختلالات عصبی می شود (۳). همچنین غلظت بالای ۱٫۵ میلی گرم در لیتر در طولانی مدت باعث کاهش رشد و کاهش بهره هوشی در کودکان می شود (۴). آلودگی منابع آب به فلوراید دارای دو منشأ اصلی است. منشأ طبیعی و منشأ انسانی (فعالیتهای صنعتی انسانی). فلوراید به مقدار زیادی در مواد معدنی وجود دارد و میتواند از طریق فرسایش آبی وارد منابع آبی شده و باعث آلودگی منابع، مخصوصا منابع زیر زمینی شود. همچنین با پیشرفت انسان و افزایش فعالیتهای صنعتی میزان فلوراید بیشتری وارد محیط زیست میشود. صنایعی مانند صنایع تولید آلومینیوم و استیل، آبکاری، پردازش فلزات، شیشه سازی و تولید نیمه رساناها، کودهای شیمیایی و غیره با مصرف ترکیباتی که دارای فلوراید هستند باعث ورود فلوراید از طریق دفع پساب به محیط زیست می شوند (۵). یون فلوراید بعنوان الکترونگاتیوترین یون شناخته شده است بنابراین تمایل زیادی به ترکیب با کاتیونهای مختلف مانند سدیم، پتاسیم، آلومینیوم، روی و غیره دارد و از این رو در محیط هیچگاه بصورت آزاد یافت نمی شود. سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز فلوراید در آب آشامیدنی را ۱٫۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته است و بهترین محدوده را ۰٫۵ تا ۱٫۵ میلی گرم در لیتر تعیین کرده است (۶، ۷). حضور غلظت های بالا از فلوراید در منابع آب آشامیدنی در کشورهایمانند هند، چین، ایالات متحده آمریکا، آفریقا و ایران مشکلات زیادی را ایجاد کرده اند از این رو فرایند فلوروزدایی در نقاطی که غلظت بالایی از فلوراید حضور دارد امری ضروری است (۸، ۹). در کشور هندوستان، شمال و شرق آفریقا، چین به مقدار زیادی ترکیبات  $CaF_2$  و  $Ca_{10}(PO_4)_6(F_2)$  یافت می شود که همین امر باعث افزایش غلظت فلوراید به بالای ۲۰ میلی گرم در لیتر در منابع زیر زمینی میگردد (۱۰، ۱۱). تا کنون روشهای مختلفی جهت فلوروزدایی و حذف فلوراید از محیط های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که میتوان به ته نشینی شیمیایی (۱۲)، تعویض یون (۱۳)، جذب (۱۴)، الکترولیز (۱۵) و نانوفیلتراسیون (۱۶) اشاره کرد. فرایند تبادل یون و فرایندهای غشایی راندمان بالایی در حذف فلوراید دارند و میتوان غلظت فلوراید را به حد مجاز برسانند ولی از آنجایی که این فرایندها، فرایندهایی گرانقیمت و پیچیده هستند نمیتوان در مناطق محروم استفاده کرد (۱۳). در بین فرایندهای ذکر شده، فرایند جذب سطحی یک فرایند مقرون بصره، ساده و کاربردی در مناطق محروم می باشد. این فرایند، روشی موثر در کاهش غلظت فلوراید است (۱۷). در فرایندهای جذب که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته اند از جذبهای مختلفی مانند کربن فعال (۱۸)، آلومینای فعال (۱۴)، کلسیت

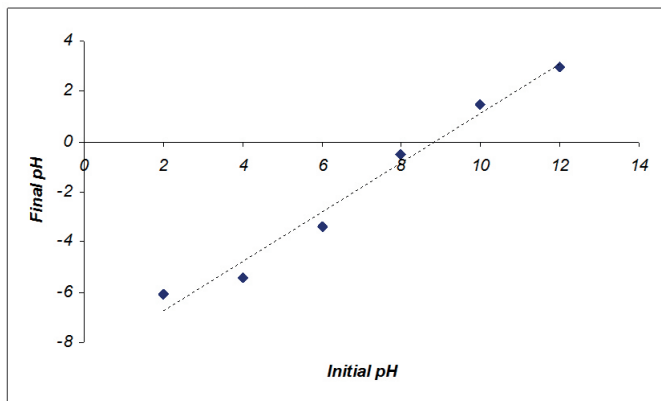
(۱۹)، خاکستر (۲۰) و غیره استفاده شده است.

امروزه پژوهشگران به دنبال یافتن جذبهای ارزاقیمت و در دسترس هستند. هدف از این مطالعه بررسی قابلیت حذف فلوراید از محیط های آبی با استفاده از پودر پوسته حلزون می باشد. انتخاب پوست حلزون از جنبه های مختلف اهمیت دارد. ابتدا اینکه برخی از گونه های حلزون مانند خانواده لمینه ایده بعنوان میزبان حواسط مراحل نوزادی تروماتودهای دی ژنه آ مطرح است و با حذف حلزون ها از محیط می توان تا حدودی باعث نابودی سیکل رشد تروماتودها گردد. همچنین در برخی از کشورها از حلزون در رژیم غذایی خود استفاده می کنند بنابراین می توان از پوسته حلزون بعنوان زایعات نام برد که به آسانی و با هزینه ی کم بدست می آید. همچنین طبق مطالعات صورت گرفته بخش عمده ای ساختار پوسته حلزون از کلسیم تشکیل شده است بنابراین انتظار می رود جذب مناسبی برای حذف آلاینده ها مخصوصا فلوراید می باشد.

## مواد و روش ها

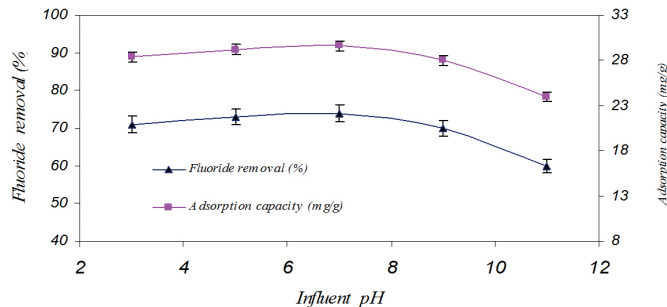
این مطالعه، یک مطالعه تجربی است که در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۱ انجام گرفت. در این مطالعه پودر پوسته حلزون به عنوان جذب جهت حذف فلوراید مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی از شرکت های مرک و آلدیج آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری فلوراید براساس روش توصیه شده شرکت هک (HACH) با دستگاه DR5000 با ریجننت فلوراید صورت گرفت (۲۶).

تهیه، آماده سازی و تعیین ساختار جذب: پوسته حلزون پس از جمع آوری چندین بار با آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۴ ساعت در آن با دمای ۱۰۵ درجه قرار داده شد تا رطوبت حذف شود. پس از خرد کردن با الکهای استاندارد ASTM با اندازه مش ۷۰-۸۰ دانه بندی صورت گرفت. سطح ویژه خاکستر تهیه شده با استفاده از جذب گاز ازت و مدل جذب ایزوترم (Brunauer-Emmett-Teller) BET تعیین و محاسبات مربوطه با استفاده از نسخه پنجم نرم افزار Belsorp ژاپن استفاده شد. مشخصات ساختار ظاهری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به EDX شرکت فیلیپس تعیین شد. گروه های عاملی سطحی جذب، قبل و بعد از جذب با استفاده از Perkin-Elmer spectrophotometer spectrum تعیین شد. به منظور انجام آزمایشات، ابتدا فلوراید با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر با حل کردن سدیم فلوراید ساخت شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹٫۸ درصد در آب دی یونایز بعنوان محلول مادر تهیه شد. سپس محلول فلوراید در غلظتهای ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید. سنجش غلظت فلوراید باقیمانده با روش ذکر شده صورت گرفت. برای اندازه گیری غلظت اولیه فلوراید و غلظت فلوراید پس از جذب طبق این روش ۸ میلی لیتر از نمونه حاوی فلوراید وارد سل مخصوص نموده و ۲ میلی لیتر ریجننت فلوراید اضافه گردید. در نهایت پس از دو دقیقه با دستگاه اسپکتروفوتومتر (HACH DR5000) در طول موج تعریف شده، غلظت باقی مانده فلوراید قرائت شد. در این مطالعه پارامترهای مختلف از جمله pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۵-۶۰)، غلظت آلاینده (۵-۱۰)، دوز جذب (۵-۲۰، ۵-۲)، سینتیک و ایزوترم جذب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.



نمودار ۱: منحنی پوسته حلزون

تعیین تاثیر پارامتر pH بر فرایند جذب فلوراید: pH یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب است که در همه مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان می دهد که این پارامتر بر روی جذب فلوراید توسط پودر پوسته حلزون تاثیر گذار است و با تغییر pH میزان جذب فلوراید تغییر می کند که نتایج آن در نمودار شماره ۲ آمده است. نتایج این مرحله نشان داد با افزایش pH میزان جذب افزایش می یابد و در pH برابر ۷ به ۷۵ درصد میرسد. ظرفیت جذب پوسته حلزون در pH برابر ۳۰ میلی گرم بر گرم تعیین شد.



نمودار ۲: تاثیر pH در فرایند جذب فلوراید با پوسته حلزون (غلظت اولیه فلوراید ۱۰ میلی گرم در لیتر، دوز جذب ۰٫۵ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

تعیین تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه فلوراید بر فرایند جذب فلوراید: همانطوری که در نمودار ۳ نشان داده شده است راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه فلوراید کاهش یافته و بیشترین حذف در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر حاصل شده است. همانطوری که نتایج نشان می دهد با افزایش زمان تماس راندمان حذف در سه غلظت بکار برده شده افزایش یافته است و بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس راندمان حذف ثابت مانده است. بنابراین زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در ادامه مراحل آزمایش انتخاب شد.

همچنین pHzpc جذب به عنوان یکی از خصوصیات و ویژگی مهم جذب تلقی می گردد که باید تعیین شود. جهت تعیین این ویژگی جذب، از ۶ ارلن که در هر کدام ۳۰ میلی لیتر سدیم کلراید ۰٫۰۱ مولار ریخته شده است و pH در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس ۰٫۵ گرم از جذب مورد مطالعه به هر کدام از ارلن ها اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی میکسر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت زمان نمونه ها را با استفاده از کاغذ صافی واتمن با پورسایز ۴۵ میکرون صاف کرده و pH نهایی هر نمونه با pH متر دیجیتالی قرائت شد (۲۲). جهت تعیین pHzpc، مقدار pH اولیه و نهایی را بر روی نمودار نصب کرده و نقطه تلاقی این دو pH بعنوان pHzpc تعیین گردید.

در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه ۱ استفاده شده است.

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

رابطه ۱ که در آن:

- $Q_e$ : ظرفیت جذب (g / mg)
- $C_0$ : غلظت اولیه فلوراید در محلول (mg/l)
- $C_e$ : غلظت تعادلی فلوراید (mg/l)
- $V$ : حجم نمونه شیک شده (l)
- $M$ : جرم جذب (g)

### یافته ها

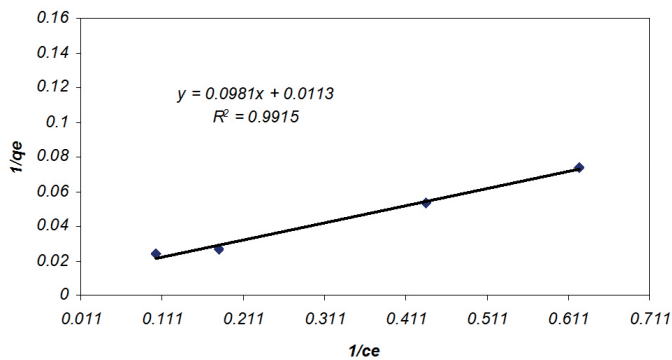
تعیین ساختار جذب مورد استفاده، از مهمترین مسائلی است که در مطالعات جذب بایستی مورد توجه قرار گیرد. نتایج حاصل از EDX در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطوری که مشخص است مهمترین اجزای تشکیل دهنده پوسته حلزون کلسیم، سیلیس، منیزیم و سایر ترکیبات است بررسی ساختار این جذب نشان می دهد قسمت عمده این جذب از کلسیم تشکیل شده است.

جدول ۱: اجزای تشکیل دهنده پوسته حلزون

مقدار	جزء / مشخصه
۹۷٫۰۲ درصد	کلسیم
۱/۳۸ درصد	سیلیس
۰/۴۱ درصد	منیزیم
۱/۱۹ درصد	سایر ترکیبات (آلومینیم، منگنز...)

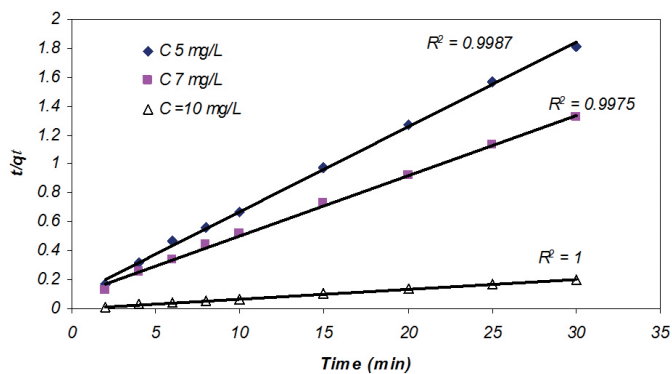
نتایج بررسی گروههای عاملی سطحی وجود گروههای عاملی O-H، C-H، C-O، C-C، N-H را در سطح این جذب نشان داد. در این مطالعه pHzpc پودر پوسته حلزون ۹ تعیین شد. نتایج نشان می دهد که پس از انجام فرایند جذب، گروه های عاملی تغییر کرد که بیشترین تغییرات در گروه عاملی O-H و C-H است.

معادل ۰/۱۸۸ و ۵۵ میلی گرم بر گرم می باشد. فاکتور بدون بعد یا ضریب جدا سازی ۰/۱۷ تعیین شد.



نمودار ۵: ایزوترم لانگمیر جذب فلوراید بر روی پوسته حلزون

سینتیک جذب فلوراید بر روی پوسته حلزون سینتیک جذب با آنالیز مدل‌های سینتیک درجه یک و دو کاذب بدست آمدند (۹).

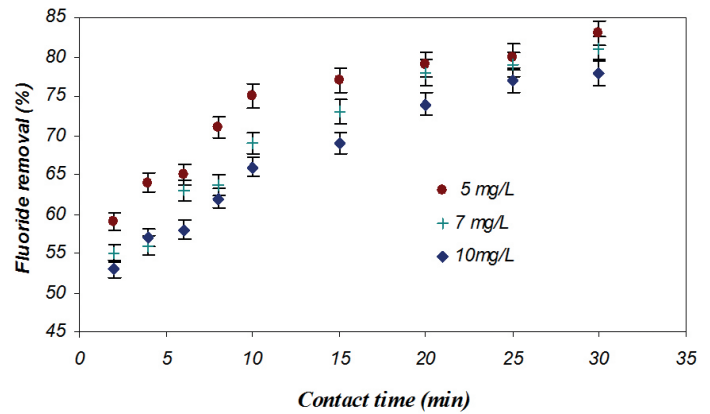


نمودار ۶- سینتیک درجه دو جذب فلوراید با پوسته حلزون

نتایج نشان داد که جذب فلوراید بر روی پوسته حلزون از معادله درجه دو کاذب پیروی می کند. با توجه به نتایج،  $q_e$  بدست آمده از مطالعات تجربی با  $q_e$  بدست آمده از مدل جذب درجه دو با هم برابر می باشند و برای اطمینان از این شرایط ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مقایسه شد و نتایج نشان داد که  $R^2$  مدل درجه دو بیشتر از درجه یک می باشد.

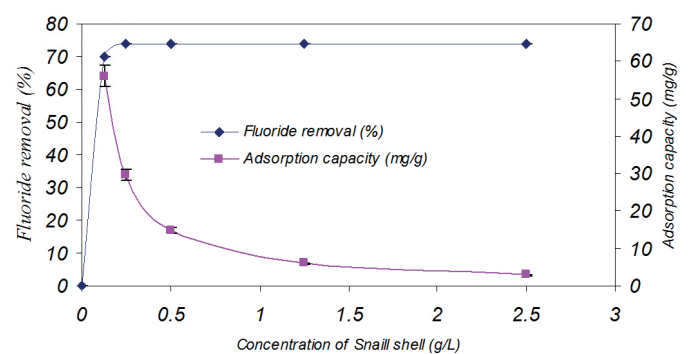
### بحث و نتیجه گیری

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهمترین نکات مورد توجه در فرآیند جذب است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه نتایج بررسی اجزاء موجود در ساختار پوسته حلزون نشان داد که ترکیب غالب در ساختار این جاذب کلسیم می باشد که کلسیم حدود ۹۷،۰۲ درصد ساختار جاذب مورد استفاده را تشکیل می دهد. با توجه به نتایج EDX، ترکیب شیمیائی این جاذب از کلسیم، منیزیم و سایر ترکیبات جزئی تشکیل شده است. در مطالعات انجام شده توسط Oladoja و همکاران در سال ۲۰۰۹، Jatto و همکاران در سال ۲۰۱۰ ترکیب اصلی پوسته حلزون کربنات کلسیم گزارش گردیده است (۲۴،۲۵).



نمودار ۳: تاثیر غلظت فلوراید و زمان تماس در فرآیند جذب (pH برابر ۷، دوز جاذب ۰،۵ گرم)

تعیین تاثیر مقدار اولیه جاذب بر روی کارایی حذف فلوراید: نتایج حاصل از بررسی تاثیر دز جاذب نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۲۵ گرم به ۲،۵ گرم در لیتر میزان حذف فلوراید در محلول تا ۷۵ درصد افزایش یافته است (نمودار ۴). محاسبات نشان داد با افزایش میزان جاذب مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد به طوری که بر اساس این محاسبات دوز مناسب جاذب در حد ۰/۲۵ گرم تعیین و در سایر بخش های مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.



نمودار ۴: تاثیر دز پوسته حلزون در فرآیند جذب (غلظت اولیه فلوراید ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه)

تعیین ایزوترم جذب: ایزوترم های جذب، روابط و معادلات ریاضی برای تشریح میزان جذب و حالت تعادل جز جذب شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذبهای مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهمترین مشخصه ها برای تخمین عملکرد سیستم ها است. در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی جاذب تعیین گردید. داده های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیخ، لانگمیر و دوین رادکوویچ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تطابق داده ها با این مدل‌های جذب از حالت‌های خطی معادلات کلی این مدل‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد فرآیند جذب فلوراید بر روی پوسته حلزون از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند و مقادیر ضرایب ثابت  $b$  و  $QM$  به ترتیب

در مطالعات جذب با توجه به اینکه پدیده غالب و مورد توجه جهت حذف آلاینده ها در سطح مواد جاذب رخ می دهد خصوصیات سطحی جاذبها و عوامل موثر در وضعیت این سطح نقش بسیار مهمی در جذب خواهد داشت. یکی از مهمترین عوامل محیطی موثر در میزان جذب آلاینده ها در سطوح جامد و وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می باشد که تابعی از pH محیط واکنش است. این عامل با تغییر در تعادل بارهای الکتریکی میزان جذب آلاینده های مختلف را در سطوح متعدد تحت تاثیر قرار می دهد. بر همین اساس تعیین تاثیر این پارامتر در جذب آلاینده های مختلف توسط جاذب های گوناگون ضروری است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می دهد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۳ به ۷ باعث افزایش میزان جذب فلوراید میگردد و مجدداً با افزایش pH به ۱۱ باعث کاهش راندمان می شود. علت این پدیده به ساختار آنیونی فلوراید و  $pH_{ZPC}$  پوسته حلزون ارتباط دارد. بررسی ها نشان می دهد در pH معادل با  $pH_{ZPC}$  بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین تر از  $pH_{ZPC}$  بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب ها به صورت منفی یا مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی یا کاتیونی آلاینده مورد نظر راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می دهد. بر اساس نتایج این مطالعه که  $pH_{ZPC}$  پوست حلزون معادل ۹ تعیین گردید می توان گفت که در pH بالاتر از ۹ بار سطحی غالب در سطح پوست حلزون 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 برآیند تصور بر آن است که به دلیل هم بار بودن راندمان حذف کاهش یابد که همین گونه است و در pH برابر ۱۱ راندمان حذف به ۶۰ درصد می رسد. زیرا ماهیت آنیونی آلاینده مورد نظر از یک سو و افزایش pH محیط که موید 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  $pH_{ZPC}$  با الکتریکی در سطح جاذب مثبت است و با مخالف بودن با فلوراید راندمان حذف افزایش پیدا می کند (۹-۱۱). نتایج مشابهی که توسط عسگری و همکارانش در سال ۲۰۱۲ گزارش شده است موید این شرایط است. هر چند شرایط انجام آزمایش متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند جذب فلوراید کاملاً مطابقت دارند (۹).

تعیین تاثیر غلظت اولیه آلاینده ورودی به سیستم های جذب یکی از مهمترین پارامترهایی است که باید در سیستم های جذب مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان داد که در غلظت اولیه فلوراید ۵ میلی گرم در لیتر میزان جذب با لاترین مقدار ممکن در بین غلظت های مورد مطالعه است اما در غلظت های اولیه بالاتر راندمان حذف کاهش پیدا می کند. در غلظت های کمتر فلوراید، جذب در نواحی ورودی خلل و فرج یا در نواحی نزدیک به دهانه ورودی خلل و فرج رخ می دهد که به دلیل کوتاه بودن مسیر انتشار در این حالت و حضور فضای کافی برای جذب یک مقدار معین آلاینده جذب سریعتر و با مقدار بیشتری انجام می گیرد در صورتی که در غلظتهای بالاتر این نواحی سریعتر اشباع شده و جذب بیشتر نیازمند نفوذ در نواحی عمیقتر خلل و فرج از طریق نفوذ یا عبور از یک مسیر نسبتاً طولانی است که این شرایط منجر به کاهش میزان

جذب و سرعت جذب در یک زمان معین میگردد. تعیین تاثیر دوز جاذب به دلیل تاثیر آن بر اقتصاد فرآیند جذب جهت طراحی سیستمهای بزرگ تجاری- صنعتی از مهمترین مسائل مورد توجه در این سیستمها است. همانطوریکه در نمودار ۴ مشاهده میگردد هر چند افزایش دوز پوست حلزون منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید میگردد اما این افزایش منجر به کاهش میزان جذب فلوراید در واحد جرم جاذب میگردد. علت این پدیده به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی میتواند 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 آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به همپوشانی سطوح جاذب و تجمع آنها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می باشد. همچنین افزایش دوز جاذب و تجمع آنها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزا جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان ملکولهای آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به صورت غیراشباع استفاده شده و تمام ظرفیت های آن به صورت بهینه استفاده نمی گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده 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. تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جاذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده ها یکی از مهمترین مشخصه های مواد جاذب است که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردد. برای تعیین ایزوترم جذب فلوراید توسط پوسته حلزون از حالت خطی معادلات عمومی مدل های جذب لانگمیر، فروندلیچ و دووین رادکویچ استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد جذب فلوراید بروی پوسته حلزون از مدل لانگمیر تبعیت می کند. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بعد ( $R_L$ ) می باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. اگر  $R_L$  بزرگتر از یک باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر  $R_L$  برابر یک باشد جذب خطی، اگر  $R_L$  برابر صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر  $R_L$  بین ۰ و ۱ باشد نشان دهنده جذب مناسب می باشد در این مطالعه بر اساس غلظت اولیه استفاده شده و مقدار b ایزوترم لانگمیر مقدار عددی این پارامتر معادل  $R_L$  معادل ۰/۱۵ تعیین گردید که نشان دهنده جذب مناسب فلوراید توسط پوسته حلزون می باشد. نتایج این مطالعه با برخی از مطالعات انجام شده تا حدودی متفاوت می باشد (۲۴، ۱۳). این تفاوت در نوع مدل انطباقی می تواند به خصوصیات سطحی جاذبهای مطالعه شده مربوط گردد. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان می دهد که پوسته حلزون ظرفیت جذب خوبی در حذف فلوراید دارد. جذب فلوراید بر روی پوسته حلزون نشان داد که pH نقش موثری را در فرآیند جذب داراست. جذب فلوراید در pH های بالا بیشتر و با افزایش pH میزان جذب افزایش می یابد، به صورتیکه راندمان حذف از ۷۵ درصد در  $pH = 7$  به ۷۰ درصد در  $pH = 3$  و در  $pH = 11$  به ۶۰ درصد کاهش یافت. همچنین نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس، دوز جاذب نیز راندمان حذف فلوراید

### سپاسگزاری

نویسندگان مراتب سپاس و تشکر فائقه خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان جهت تامین اعتبار مالی پروژه در قالب طرح تحقیقاتی دانشجویی (طرح شماره ۹۰۱۱۲۴۴۱۶۳) ابراز می‌دارد.

افزایش می‌یابد. براساس یافته‌های این مطالعه می‌توان چنین نتیجه گیری کرد که پوسته حلزون یک ماده ارزان و در دسترس است و پتانسیل مناسبی برای جذب فلوراید دارد. از آنجائی که استفاده از یک جاذب منوط به تعیین تاثیر کلیه فاکتورها، اثر متقابل سایر آنیونها و کاتیونها است لازم است مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این جاذب توسط سایر محققین انجام شود.

### Reference

1. Meenakshi, Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*. 63-456:(1)137;2006.
2. 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*. -280:(2)332;2009 90.
3. 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*. 9-494:(2)346;2010.
4. Islam M, Patel RK. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime. *Journal of Hazardous Materials*. 10-303:(2-1)143;2007.
5. Tang Y, Guan X, Wang J, Gao N, McPhail MR, Chusuei CC. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials*. 9-774:(3-1)171;2009.
6. Mohapatra M, Rout K, Singh P, Anand S, Layek S, Verma HC, et al. Fluoride adsorption studies on mixed-phase nano iron oxides prepared by surfactant mediation-precipitation technique. *Journal of Hazardous Materials*. -2)186;2011 7-1751:(3).
7. Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*. -2)186;2011 9-1042:(3).
8. Maliyekkal SM, Sharma AK, Philip L. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*. 506-3497:(19)40;2006.
9. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*. -123:(0)218-217;2012
10. Annouar S, Mountadar M, Soufiane A, Elmidaoui A, Sahli MAM. Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. *Desalination*. 437:(0)165;2004.
11. 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. *Journal of Colloid and Interface Science*. 74-67:(1)291;2005.
12. Sartor M, Buchloh D, Rögner F, Reichardt T. Removal of iron fluorides from spent mixed acid pickling solutions by cooling precipitation at extreme temperatures. *Chemical Engineering Journal*. 5-50:(3-1)153;2009.
13. Ho LN, Ishihara T, Ueshima S, Nishiguchi H, Takita Y. Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. -399:(2)272;2004 403.
14. Gong W-X, Qu J-H, Liu R-P, Lan H-C. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chemical Engineering Journal*. -189;2012 33-126:(0)190.
15. Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S, Elmidaoui A. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*. -215:(3)133;2001 23.
16. Pervov AG, Dudkin EV, Sidorenko OA, Antipov VV, Khakhanov SA, Makarov RI. RO and NF membranes systems for drinking water production and their maintenance techniques. *Desalination*. 21-315:(3-1)132;2000.
17. Fan X, Parker DJ, Smith MD. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*. 37-4929:(20)37;2003.
18. Sun Y, Fang Q, Dong J, Cheng X, Xu J. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination*. 7-121:(3-1)277;2011.
19. Yang M M, Hashimoto T, Hoshi N, Myoga H.

- Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. *Water Research*. 402-3395:(16)33;1999.
20. Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer IO. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry*. 7-41:(1)115;2002.
21. Jenkins SH. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: Joint Editorial Board: A. E. Greenberg, J. J. Connors and D. Jenkins. 15th Edition, 1980. American Public Health Association, Washington, DC 1134 pp. *Water Research*. 6-1495:(10)16;1982
22. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon*. 57-547:(3)42;2004.
23. Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*. -2792:(15)98;2007 9.
24. Oladoja NA, Ololade IA, Adesina AO, Adelagun ROA, Sani YM. Appraisal of gastropod shell as calcium ion source for phosphate removal and recovery in calcium phosphateminerals crystallization procedure. *Chemical Engineering Research and Design*.
25. Ewansiha C, Asia I, Ekebafé L, Jatto O, Okodugha G. Proximate and Mineral Composition of Seed Shell Pericarp of *Chrysophyllum albidum*. *The Pacific Journal of Science and Technology*. 6-363:(1)12;2011.
26. Bellack E. Methods and materials for fluoride analysis. *Journal of American Water Works Association*. 6-1972:62.

## Performance of fluoride adsorption by snail shell in aqueous

Ghorban Asgari <sup>1</sup>, AbdolMotaleb Seid Mohammadi <sup>1</sup>, Jamal Mehralipour <sup>1,2</sup>, Adel Ahmadzadeh <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

<sup>2</sup> Students' Research Committee (SRC), Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

### Research article

#### Abstract

**Introduction:** Fluoride in low concentration is essential for human but in high concentration is very hazardous for human health. The efficacy of Snail Shell (SS) was investigated in this research work as an adsorbent for the elimination of fluoride from aqueous.

**Material and Methods :** In this experimental study, the capability of SS to adsorb fluoride ions was conducted using a series of batch tests in a shaker-incubator instrument. For each batch run, 100 mL of solution containing a known initial concentration of Fluoride and with the preferred level of pH was shaken. The effects of selected parameters such as pH (11-3), reaction time (60-5 min) cyanide concentrations (-5 10 mg/L) and the adsorbent dosage (2.5-0.25 g/L) were investigated on the removal of fluoride as a target contaminant. Chemical composition of SS was analyzed using a Philips model XL30- scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX). The concentration of Fluoride in solution before and after treatment was determined using the HACH method.

**Results:** Analysis of the SS component using the EDX technique showed that the main part of it consisted of calcium and its other components were magnesium, aluminum and silicate. The experimental data showed that the maximum fluoride removal occurred at pH of 7, adsorbent dose (0.5 g/L) and 30 min contact time and 5 mg/lit initial concentration. The kinetic evaluation indicated that the pseudo-second-order kinetic had the best fit to the experimental results predicting a chemisorption process. The equilibrium adsorption of fluoride onto SS was well represented by the Langmuir equation.

**Conclusion:** As a result, SS was revealed as a very efficient and low-cost adsorbent and a promising option for removing fluoride from industrial wastewaters.

**Key Words:** Snail shell, Adsorption, Fluoride, Isotherm, Kinetic