



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## جذب فلوراید توسط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت: تعیین شرایط بهینه، سینتیک‌ها و ایزوترم‌های جذب

سعید دهستانی اطهر<sup>۱\*</sup>، شورش امینی<sup>۲</sup>، افشین ملکی<sup>۱</sup>، بهزاد شاهمرادی<sup>۱</sup>، ناصر رشاد منش<sup>۱</sup>، پری تیموری<sup>۱</sup>

۱. (نویسنده مسئول): مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

### چکیده

زمینه و هدف: فلئوروزیس دندان‌ی و اسکلتی از مهم‌ترین اثرات بهداشتی مواجهه طولانی مدت با مقادیر زیاد فلوراید در آب آشامیدنی هستند. در حال حاضر جذب سطحی یکی از روش‌های حذف فلوراید از آب است. هدف از این پژوهش بررسی کارایی جذب فلوراید توسط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت در شرایط مختلف آزمایش و تعیین سینتیک و ایزوترم‌های جذب است. روش بررسی: در این مطالعه، اثر پارامترهای  $pH$  (۹/۵-۳/۵)، زمان تماس ( $min$  ۱۰۰-۲۰)، دوز جاذب ( $g/L$  ۱-۵) و غلظت اولیه فلوراید ( $mg/L$  ۵-۲۵) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های جاذب با تکنیک‌های  $FTIR$ ،  $XRF$ ،  $XRD$  و  $FESEM$  مشخص گردید. همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس، کاهش  $pH$ ، افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت اولیه فلوراید کارایی حذف افزایش می‌یابد. بالاترین راندمان جذب در  $pH$  معادل ۳/۵، زمان تماس  $70 min$ ، دوز جاذب  $3 g/L$  و غلظت اولیه فلوراید  $5 mg/L$  مشاهده شد. کارایی جذب فلوراید در شرایط بهینه در حالت میانگین به میزان ۸۱ درصد بدست آمد. مطالعات سینتیک نشان داد که مدل شبه درجه اول مدل غالب بر شبه درجه دوم برای جذب یون فلوراید بر روی جاذب مورد مطالعه است. همچنین روابط مربوط به ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب یون فلوراید نشان داد ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0/9997$ ) برای توصیف فرایند جذب مناسب‌تر است.

نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر نشان داد دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر در حذف یون فلوراید از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد. کارایی جذب فلوراید وابسته به شرایط آزمایش و به ویژه تابع  $pH$  است.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۰۱  
تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۲/۲۰  
تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۲۷  
تاریخ انتشار: ۹۵/۰۶/۲۸

واژگان کلیدی: جذب، فلوراید، دیاتومیت، نانوذرات اکسید آهن

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

saeed\_dehestani@yahoo.com

Please cite this article as: Dehestaniathar S, Amini Sh, Maleki A, Shahmoradi B, Reshadmanesh N, Teymouri P. Adsorption of fluoride using diatomite-supported ferric oxide nanoparticles: determination of optimum condition, kinetics, and adsorption isotherms. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(2):185-96.

## مقدمه

وجود آلاینده‌های شیمیایی مانند آنیون‌ها، کاتیون‌ها، فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها در آب‌های سطحی و زیرزمینی سبب ناسالم شدن آب‌ها می‌شوند و غلظت زیاد آنها در آب آشامیدنی حیات انسان‌ها را در معرض خطر قرار می‌دهند. فلوراید به عنوان یک آنیون با قابلیت اشتعال، تحریک‌پذیر، سمیت و خاصیت اکسیدکنندگی بالا مطرح است (۱). حداکثر غلظت مجاز فلوراید در آب آشامیدنی مطابق با استاندارد سازمان بهداشت جهانی  $1/5 \text{ g/L}$  است. فلوراید برای رشد و نگهداری دندان‌ها و استخوان‌ها ضروری است اما مقادیر زیاد فلوراید باعث فلوروزیس استخوانی و دندان‌ها و در موارد شدیدتر منجر به ناراحتی‌های کلیوی و عصبی می‌شود. سایر اثرات فلوراید شامل لکه‌دار کردن دندان‌ها، آسیب به غدد درون ریز، تیروئید، کبد، استخوانی شدن تاندون‌ها و رباط‌ها و کاهش فضای داخلی بین مهره‌های ستون فقرات و مخصوصاً اولین مهره گردن است (۲). فلوراید و ترکیبات آن به شکل گسترده‌ای در صنایع ساخت نیمه رساناها، نیروگاه‌های زغال‌سنگی تولید برق، صنایع سرامیک و شیشه، صنایع الکتروشیمی، صنعت فلزات، صنایع لاستیک‌سازی و کودسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳). روش‌های حذف فلوراید شامل ترسیب، تقطیر، تبادل یون، سیستم‌های غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و جذب است (۴). در روش جذب از آلومینای فعال، پودر استخوان، کربن فعال و مواد ارزان قیمت دیگر به عنوان جاذب استفاده شده است (۵). روش جذب به علت راهبری ساده، هزینه پایین و تولید لجن کمتر، مورد توجه است. با این وجود معایبی همچون ظرفیت جذب و پتانسیل بازیابی ناکافی، انتخاب‌پذیری ضعیف و مساحت سطح محدود برای برخی از جاذب‌ها گزارش شده است. همین امر، لزوم شناخت و استفاده از مواد جاذب کارآمدتر را ایجاب می‌کند (۶). دیاتومیت ماده‌ای است بادوام، سبک وزن و با تخلخل زیاد که مساحت سطح ویژه‌ای در حدود  $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$  دارد (۷). دیاتومیت، از اسکلت فسیل شده دیاتومه‌ها که اولین

پلانکتون‌ها و جلبک‌های دریایی بوده‌اند تشکیل شده است و دارای گروه‌های هیدروکسیل باند شده با هیدروژن در سطح خود است (۸). دی اکسید سیلیس از اجزای اصلی دیاتومیت بوده و ناخالصی‌هایی نظیر آهن، آلومینا و اکسیدهای فلزی سایر اجزای آن را تشکیل می‌دهند. تخلخل زیاد، ظرفیت جذب بالا، دانسیته اندک، نفوذپذیری بالا، سطح ویژه زیاد، مقاومت حرارتی بسیار بالا، منافذ و حفرات میکروسکوپی متعدد از ویژگی‌های منحصر به فرد دیاتومیت است که سبب استفاده از آن به عنوان فیلتر، پایه کاتالیزت و جاذب در صنایع مختلف شده است (۹). استفاده از نانوذرات آهن، گزینه‌ای برای تصفیه آلاینده‌های سمی و خطرناک است که در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک و ساختار مولکولی و اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی و کاتالیتیکی در حذف آلاینده‌ها برخوردارند (۱۰-۱۳). تحقیقات نشان می‌دهد که نانوذرات آهن می‌توانند به عنوان عامل کاهنده و کاتالیزور در سم‌زدایی تعداد زیادی از آلاینده‌های محیط زیست مانند حلال‌ها، آفت‌کش‌های آلی کلردار، بی‌فنیل‌های پلی‌کلرینه، فلزات سنگین، آرسنیک، نیترات و سایر آلاینده‌ها عمل کنند (۱۴). نانوذرات آهن بیشتر به دلیل داشتن سطح به وزن بالا که منجر به افزایش سایت‌های واکنش و ظرفیت حذف بالای فلزات می‌شود، کاربرد دارند. علاوه بر ویژگی‌های مغناطیسی، نانوذرات آهن سرعت جداسازی فلزات را از خاک و آب از طریق میدان مغناطیسی تسهیل می‌کنند (۱۵). بنابراین هدف از این تحقیق بررسی تاثیر pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه فلوراید در حذف آنیون فلوراید توسط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت از محیط‌های آبی و تعیین سینتیک و ایزوترم‌های جذب است.

## مواد و روش‌ها

## آماده سازی جاذب:

ابتدا به منظور حذف مواد آلی و بهبود ساختار دیاتومیت برای

و دیاتومیت پوشش‌دهی شده با نانوذرات اکسید آهن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عملکردی توسط طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت.

#### انجام آزمایشات ناپیوسته جذب فلوراید توسط جاذب:

به منظور بررسی اثر پارامترهای بهره‌برداری مختلف (دوز جاذب، زمان تماس، pH محلول و غلظت اولیه فلوراید) بر کارایی جذب فلوراید، آزمایشات ناپیوسته جذب در فلاسک‌های ارلن‌مایر ۱۰۰ mL انجام شد. برای تعیین ظرفیت جذب فلوراید توسط جاذب (دیاتومیت/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) آنالیزهای آزمایشگاهی در شرایط مختلف (جدول ۱) بررسی گردید. pH نقطه بار صفر (pH<sub>zpc</sub>) طبق روش استاندارد (pH drift method) تعیین گردید (۱۷).

جهت تهیه محلول استوک ۱۰۰ mg/L فلوراید، مقدار ۱/۵۳ g نمک کاملاً محلول KF (ساخت شرکت MERCK آلمان) در ۲۵۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر حل گردید. با توجه به غلظت اولیه یون فلوراید در هر آزمایش، حجم مشخصی از محلول با غلظت معین (۲۵-۵ mg/L) به داخل ارلن‌مایر اضافه و pH آن توسط HCL یا NaOH در محدوده موردنظر (۳/۵-۹/۵) تنظیم گردید. ۲ mL از این نمونه به عنوان نمونه

تثبیت هر چه بهتر نانوذرات اکسید آهن بر روی آن، نمونه‌های دیاتومیت توسط اسید کلریدریک ۱ N در دمای ۵۰ °C و طی دو مرحله شسته شدند. نمونه‌ها بعد از اسیدشویی، توسط آب مقطر آبکشی و در دمای ۱۸۰ °C خشک شدند. به ازای هر گرم دیاتومیت ۱۵ mL اسید استفاده شد. به منظور تثبیت نانوذرات اکسید آهن از روش تلقیح مرطوب استفاده شد به این صورت که مقادیر مشخصی از نانوذرات به درون آب مقطر ریخته شد و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک به منظور ایجاد یک سوسپانسیون یکنواخت، اولتراسونیک گردید. سپس با افزودن ۱۰۰ g دیاتومیت به سوسپانسیون نانوذرات اکسید آهن، عمل همزدن آرام برای نفوذ نانوذرات به درون منافذ و کانال‌های دیاتومیت برای مدت ۱۲ h با استفاده از شیکر انجام شد. نمونه‌های فیلتر شده در دمای ۱۰۵ °C برای مدت ۲۴ h خشک و سپس در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۲ h کلسینه گردید و در نهایت برای انجام آزمایشات درون بطری‌های شیشه‌ای ذخیره شد (۱۶).

#### تعیین ویژگی‌های جاذب:

به منظور تعیین ساختار کریستالی جاذب، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. آنالیز عنصری دیاتومیت خام توسط روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) انجام شد. برای تعیین ریخت‌شناسی سطح دیاتومیت خام

جدول ۱- شرایط آزمایشگاهی و متغیرهای آزمایش\*

زمان تماس* (min)	pH محلول	شرایط		آزمایش
		دوز جاذب (g/L)	غلظت فلوراید (mg/L)	
۲۰-۱۰۰	۳/۵-۹/۵	۵	۵	اثر pH
۲۰-۱۰۰	pH بهینه	۱-۵	۵	اثر دوز جاذب
۲۰-۱۰۰	pH بهینه	دوز بهینه	۵-۲۵	اثر غلظت اولیه فلوراید

\* متغیرهای آزمایش به صورت تک تک با ثابت نگهداشتن سایر متغیرها بهینه شده‌اند. لازم به ذکر است که در همه آزمایش‌ها راندمان حذف فلوراید توسط جاذب به صورت تابعی از زمان تماس در نظر گرفته شده است.

## ایزوترم جذب:

دو معادله‌ای که کاربردهای زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم جامد/مایع دارند معادلات لانگمویر و فروندلیچ هستند. معادله ایزوترم لانگمویر به صورت معادله ۴ است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

که در آن  $K_L$  ثابت لانگمویر (بر حسب  $L/mg$ ) و  $C_e$  غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل (بر حسب  $mg/L$ ) است.  $q_e$  و  $q_m$  به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت تعادلی و حداکثر جذب برای ماده جذب شونده (بر حسب  $mg/g$ ) هستند (۲۰). معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله ۵ است.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

$q_e$  غلظت جذب در زمان تعادل بر حسب  $mg/g$ ، مقدار  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های مدل فروندلیچ هستند (۲۱). جهت تعیین مدل ایزوترمی فرایند جذب یون فلوراید، مقدار  $3 \text{ g/L}$  از جاذب به غلظت‌های ( $5-25 \text{ mg/L}$ ) اضافه شد. محلول‌های تهیه شده بر روی همزن مغناطیسی با  $120 \text{ rpm}$  قرار گرفت. بعد از زمان  $70 \text{ min}$  غلظت‌های باقیمانده فلوراید با دستگاه یون کروماتوگرافی تعیین گردید.

## یافته‌ها

## شناسایی ویژگی‌های جاذب:

جهت تعیین ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطح جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱ (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دیاتومیت خام است. همانطور که در شکل مشخص است ساختار متخلخل دیاتومیت قابل مشاهده است. شکل ۱ (ب) تثبیت یکنواخت نانوذرات اکسید آهن بر روی دیاتومیت را نشان می‌دهد.

شاهد شماره‌گذاری گردید. باقیمانده نمونه به دو ارلن مایر مجزا همراه با جاذب ( $5-1 \text{ g/L}$ ) اضافه گردید. نمونه حاوی جاذب و محلول فلوراید روی همزن مغناطیسی در  $120 \text{ rpm}$  تا اتمام یکی از زمان‌های مشخص  $100-20 \text{ min}$  قرار گرفت. در نهایت نمونه در  $5000 \text{ rpm}$  سانتریفیوژ گردید. برای مقایسه میزان کارایی جذب، غلظت فلوراید در سه نمونه شاهد، دیاتومیت خام و دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن توسط دستگاه یون کروماتوگرافی قرائت و ثبت گردید. راندمان حذف بر اساس معادله ۱ تعیین گردید که در آن  $R$  راندمان حذف بر حسب درصد،  $C_0$  غلظت اولیه فلوراید بر حسب  $mg/L$  و  $C_e$  غلظت فلوراید بعد از زمان  $t$  است (۱۸).

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

## سینتیک جذب:

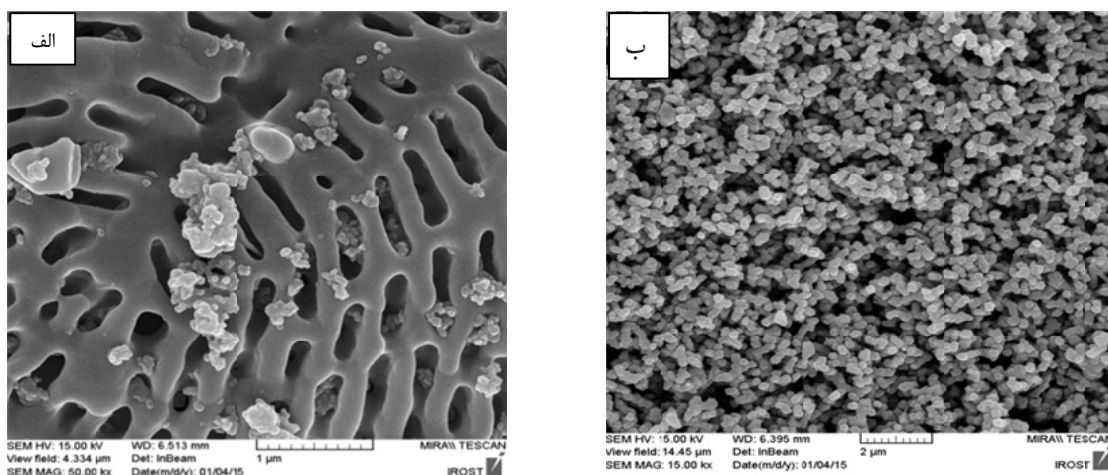
دو مدل سینتیک جذب شامل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای مطالعه سینتیک جذب استفاده شدند. مدل شبه درجه اول به صورت معادله ۲ است (۱۹).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

که در آن  $k_1$  ثابت جذب شبه درجه اول (بر حسب  $1/\text{min}$ )،  $q_e$  ظرفیت جذب در تعادل (بر حسب  $mg/g$ ) هستند که شیب و عرض از مبدا نمودار  $\log(q_e - q_t)$  در برابر  $t$  بدست می‌آیند.  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان  $t$  (بر حسب  $mg/g$ ) و  $t$  زمان همزدن (بر حسب  $\text{min}$ ) هستند. مدل شبه درجه دوم نیز به صورت معادله ۳ است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که  $k_2$  ثابت سرعت تعادل جذب شبه درجه دوم (بر حسب  $g/mg \cdot \text{min}$ ) است. مقادیر  $k_2$  و  $q_e$  از نمودار  $t/q_t$  در برابر  $t$  قابل محاسبه است (۱۹).



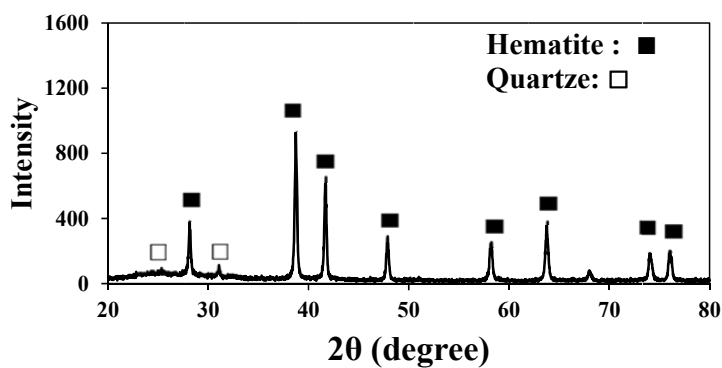
شکل ۱- تصویر FESEM دیاتومیت خام (الف) و دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن (ب)

### آنالیز XRF:

آنالیز عنصری دیاتومیت خام که با استفاده از روش XRF بدست آمده است در جدول ۲ ارائه شده است. این آنالیز نشان می‌دهد که  $\text{SiO}_2$  جزء اصلی (۸۶ درصد) و اکسیدهای فلزی ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$ ) مهمترین اجزای دیاتومیت را تشکیل می‌دهند.

### بررسی الگوی پراش اشعه ایکس:

شکل ۲ الگوی XRD جاذب را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت به صورت هماتیت در زوایای  $2\theta = 28-76$  مشخص است. همچنین پیک‌های مربوط به اکسید سیلیس به صورت کوآرتز در زوایای  $2\theta = 26-32$  قابل مشاهده است.



شکل ۲- الگوی XRD دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن

جدول ۲- آنالیز عنصری دیاتومیت خام توسط XRF

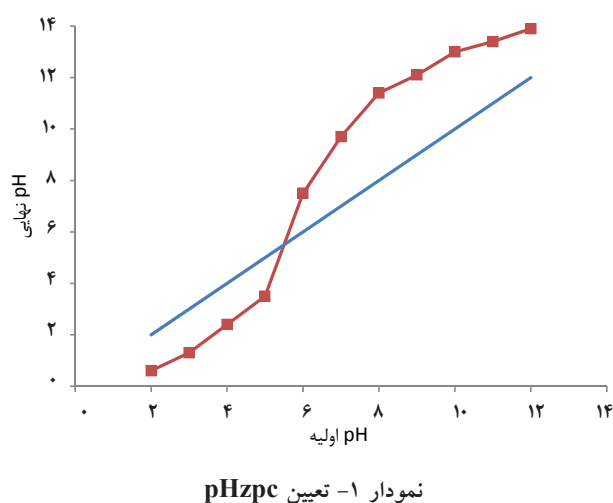
$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	اجزاء
۰/۸	۸۶	۱/۳۷	۰/۲۵	۰/۳۱	۲/۷	۰/۹۳	۲/۸	۱/۸	مقدار (در صد)

## آنالیز FTIR:

به منظور بررسی گروه‌های عملکردی موجود در سطح جاذب طیف FTIR جاذب مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی مادون قرمز دیاتومیت خام (شکل ۳ الف) و دیاتومیت اصلاح شده توسط نانوذرات اکسید آهن (شکل ۳ ب) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است دو پیک بزرگ در نواحی  $1633$  و  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که مربوط به گروه عاملی  $\text{OH}$  است. پیک موجود در محدوده  $798$   $\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوند  $\text{Si-O-Al}$  است. پیک  $549$   $\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی  $\text{Fe-OH}$  است.

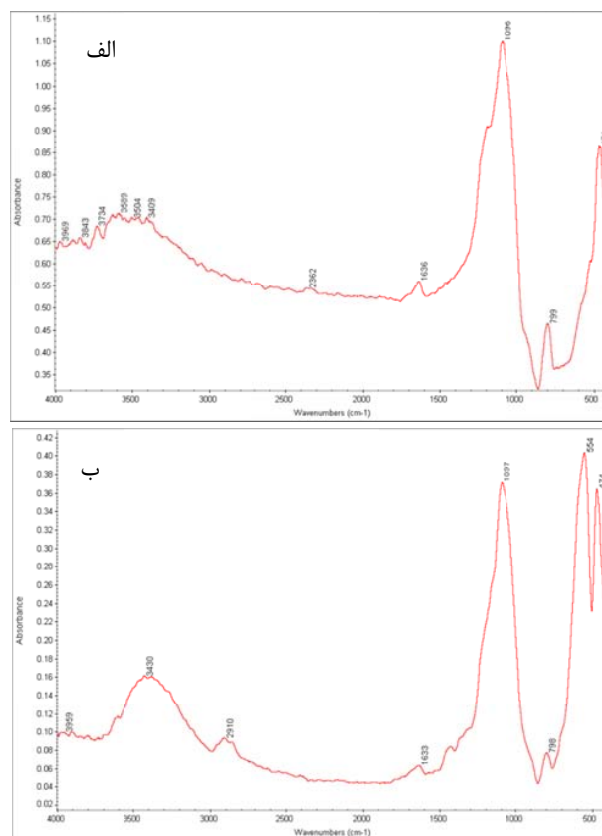
## pH نقطه بار صفر جاذب:

به منظور تعیین  $\text{pHzpc}$  از روش استاندارد تغییرات pH اولیه استفاده شد. به طور خلاصه در pH نقطه بار صفر، بار الکتریکی سطح جاذب صفر است. زمانی که pH محلول بالاتر از  $\text{pHzpc}$  است، بار الکتریکی سطح جاذب منفی است، در حالی که در pH های کمتر از  $\text{pHzpc}$  بار الکتریکی سطح جاذب مثبت است. نتایج حاصل از تعیین  $\text{pHzpc}$  نشان داد که  $\text{pHzpc}$  جاذب معادل ۵/۶ است (نمودار ۱).



## تأثیر pH:

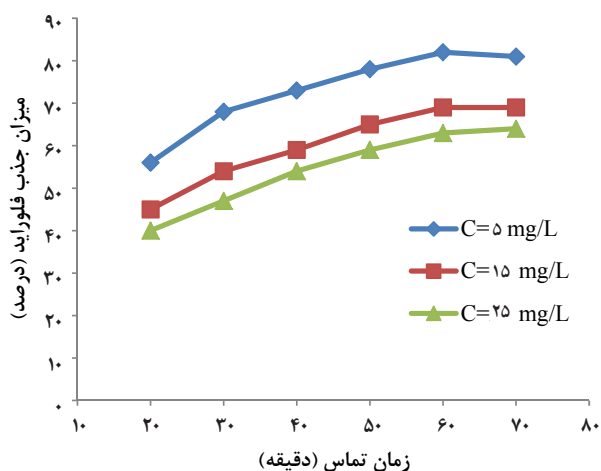
pH اولیه محلول یکی از پارامترهای مؤثر در فرایند جذب است. pH می‌تواند باعث تغییر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون ماده جذب‌شونده و یونیزاسیون گروه‌های فعال جاذب شود. بنابراین، تغییرات pH می‌تواند نقش اساسی در فرایند جذب فلوراید ایفا کند. در این مطالعه جهت بررسی اثر pH بر روی فرایند جذب، کلیه آزمایش‌ها در مقادیر  $\text{pH} = 3/5 - 9/5$  بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۲ ملاحظه می‌گردد جذب فلوراید وابسته به pH است و با افزایش pH میزان جذب فلوراید کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده pH معادل ۳/۵ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



شکل ۳- الگوی FTIR دیاتومیت خام (الف) و دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن (ب)

### تأثیر غلظت اولیه فلوراید:

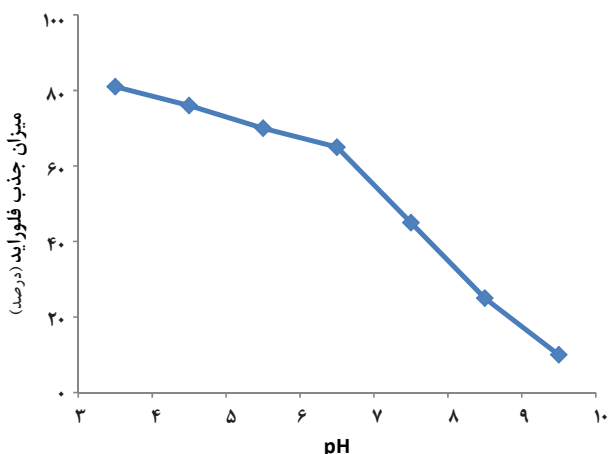
نتایج بررسی اثر غلظت اولیه فلوراید بر میزان جذب در غلظت‌های ۵-۲۵ mg/L در زمان‌های مختلف در نمودار ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود هر چه مقدار ماده جذب شونده کمتر باشد، راندمان حذف بیشتر است. بنابراین حداقل غلظت مورد مطالعه در این پژوهش (۵ mg/L) به عنوان غلظتی که بیشترین کارایی را دارد انتخاب شد.



نمودار ۴- تأثیر همزمان غلظت اولیه فلوراید و زمان تماس بر حذف آنیون فلوراید (در pH و دوز جذب بهینه)

### بررسی سینتیک جذب:

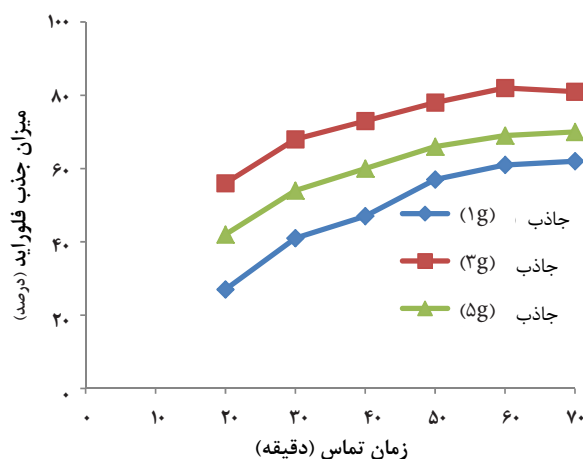
منحنی‌های مربوط به سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم در نمودار ۵ نشان داده شده‌اند. مقادیر محاسبه شده برای هر یک از مدل‌های سینتیک مطالعه شده در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق این جدول هر دو مدل شبه درجه اول و دوم منطبق بر داده‌های مورد مطالعه هستند ( $R^2 > 0.98$ ). علی‌رغم اینکه مدل شبه درجه دوم مقدار  $R^2$  بالاتری را نشان می‌دهد، ولی  $q_e$  محاسبه شده ( $q_{e,cal}$ ) برای مدل شبه درجه اول به  $q_e$  بدست آمده از آزمایشات سینتیک جذب ( $q_{e,exp}$ ) نزدیک‌تر است بنابراین سینتیک شبه درجه اول مدل غالب این مطالعه است.



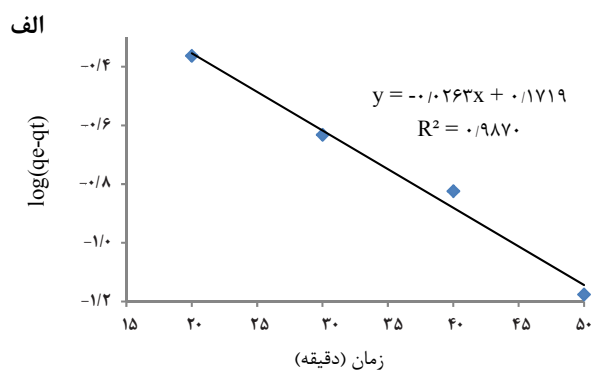
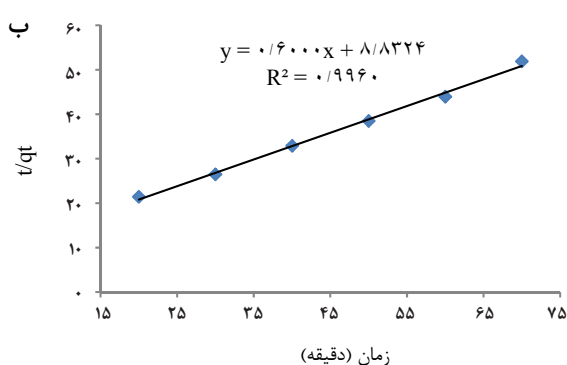
نمودار ۲- کارایی جذب فلوراید در pHهای مختلف (در غلظت ثابت فلوراید ۵ mg/L و دوز ثابت جذب ۵ g/L)

### اثر دوز جذب و زمان تماس:

دوز نانوذره یکی از پارامترهای موثر و تاثیرگذار در فرایند جذب یون فلوراید است. میزان جذب فلوراید در دوزهای مختلف جذب به عنوان تابعی از زمان در نمودار ۳ ارائه شده است. در تمامی دوزهای جذب، کارایی جذب با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. با افزایش دوز جذب تا  $3 \text{ g/L}$  میزان جذب افزایش یافت، در حالی که بعد از آن کارایی جذب فلوراید کاهش پیدا کرد. با توجه به نتایج بدست آمده دوز معادل  $3 \text{ g/L}$  به عنوان دوز بهینه انتخاب گردید.



نمودار ۳- تأثیر همزمان دوز جذب و زمان تماس بر حذف آنیون فلوراید (در pH بهینه و غلظت ثابت فلوراید ۵ mg/L)



نمودار ۵- سینتیک جذب آنیون فلوراید بر روی جاذب با مدل‌های الف) شبه درجه اول و ب) شبه درجه دوم

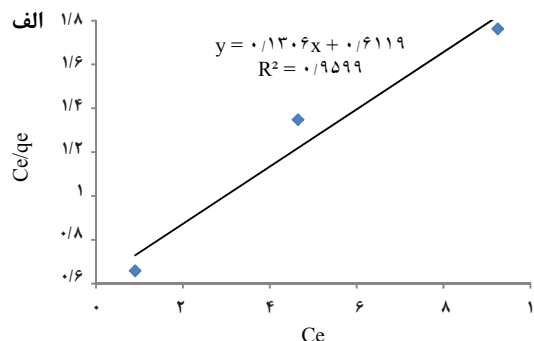
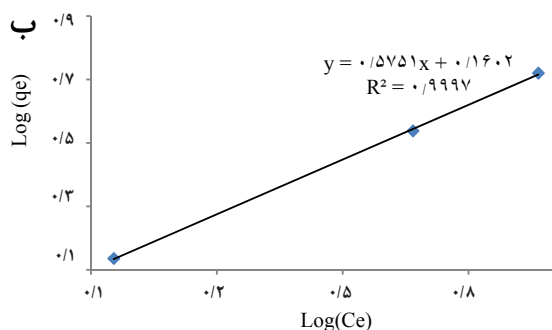
جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب فلوراید با استفاده از جاذب

مقادیر پارامترهای سینتیکی			مدل‌های سینتیک	
$q_{eexp.} (mg/g), 1/367$	$R^2, 0/987$	$q_{ecal.} (mg/g), 1/486$	$K_1 (L/g), -0/060$	شبه درجه اول
	$R^2, 0/996$	$q_{ecal.} (mg/g), 1/667$	$K_2 (g/mg.min), 0/041$	شبه درجه دوم

در نمودار ۶ و نتایج مربوط به پارامترهای محاسبه شده مربوط به هر یک از این دو مدل در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

بررسی ایزوترم‌های جذب:

منحنی‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر



نمودار ۶- مدل ایزوترم لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) در فرایند جذب یون فلوراید (دوز جاذب ۰.۳ g/L، pH=۳/۵، دمای ۲۵ °C و سرعت همزن ۱۲۰ rpm به مدت ۷۰ min)

جدول ۴- ضرایب ایزوترم جذب خطی یون فلوراید

$q_m$	$K_L$	$R^2$	ایزوترم لانگمویر
۷/۶۵۷	۰/۲۱۳	۰/۹۵۹۹	
$n$	$K_f$	$R^2$	ایزوترم فروندلیچ
۱/۷۳۹	۱/۴۴۶	۰/۹۹۹۷	

بررسی نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که با توجه به میزان  $R^2$  برابر ۰/۹۹۹۷ در معادله فروندلیچ، می‌توان نتیجه گرفت معادله فروندلیچ مدل بهتری برای جذب یون فلوراید توسط دیاتومیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید آهن است.

## بحث

بسیار نزدیک و همپوشانی سطوح در دسترس ذرات جاذب شده که این عمل باعث کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. Kagne و همکاران (۲۶) جذب فلوراید با سیمان آبدار را بررسی نمودند. نتایج نشان داد در دوز جاذب  $20-2\text{ mg/L}$  حداکثر جذب در  $10\text{ mg/L}$  روی می‌دهد که با نتایج تحقیق مطابقت دارد. Bahrami و همکاران (۲۷) کارایی نانوذررات مگنتیک اصلاح شده در حذف کادمیوم را مطالعه نمودند نتایج نشان داد بیشترین بازه حذف در میزان جاذب  $0.1\text{ g/L}$  حاصل شد. بررسی تاثیر زمان تماس نشان داد با افزایش زمان تماس تا  $60\text{ min}$  میزان جذب افزایش یافت مطالعه Zarei و همکاران (۲۸) نشان داد کارایی حذف فلوراید با نانوالومینا با گذشت زمان افزایش می‌یابد به طوری که بیشترین حذف در  $45\text{ min}$  اول مشاهده شد و در زمان  $60\text{ min}$  به تعادل رسید. نتایج مطالعه Zazouli و همکاران (۲۹) نیز نشان داد با افزایش زمان تماس تا  $90\text{ min}$  میزان جذب فلوراید توسط بیومس اصلاح شده با عدسک آبی افزایش و بعد از آن به تعادل رسید. تعیین سینتیک و سرعت فرایند جذب یکی از مهمترین مراحل طراحی سیستم‌های ناپیوسته جذب است. نتایج بررسی سینتیک جذب نشان داد که جذب  $F^-$  بر روی سطح جاذب از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند. بنابراین، می‌توان گفت که سرعت واکنش تنها محدود به یک فرایند یا مکانیسم بر روی یک دسته از سایت‌های جذبی بوده و اینکه تمام این مکان‌های جذب وابسته به زمان هستند (۱۹). ایزوترم‌های جذب به منظور تعیین جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند. نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که فرایند جذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. مطابق این ایزوترم جذب چند لایه‌ای از  $F^-$  در سطح ناهمگن از جاذب رخ می‌دهد (۳۰). مقدار  $n$  بالای ۱ در ایزوترم فروندلیچ نشان‌دهنده کشش بالا بین جاذب و جذب‌شونده و نشانه جذب شیمیایی است (۳۱). نتایج مطالعه‌ای که Fan و همکاران (۳۲) بر روی فرایند جذب فلوراید توسط مواد ارزان قیمت انجام دادند نشان داد داده‌های

در مورد تاثیر pH بر میزان جذب، نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که در pHهای اسیدی میزان جذب فلوراید افزایش می‌یابد. از آنجائی که  $pH_{zpc}$  معادل  $5/6$  بدست آمد، سطح جاذب در pHهای کمتر از pH نقطه بار صفر، یونیزه و دارای بار مثبت است. در حضور یون‌های هیدروژن، تشکیل اسید فلوئوریک که ثابت یونیزه شدن پایینی دارد افزایش می‌یابد. بنابراین بار مثبت نانو ذره با بارهای منفی فلوراید وارد واکنش شده و راندمان حذف بیشتر می‌گردد. به صورتی که بیشترین بازه حذف در  $pH=3/5-5$  بدست آمد. با افزایش pH، یون‌های هیدروکسیل با یون‌های فلوراید رقابت کرده و علاوه بر اشغال جایگاه‌های جذب، بار سطحی را منفی نموده و کارایی جذب پایین می‌آید (۲۲). نتایج حاصل از این تحقیق با مطالعه‌ای که Samadi و همکاران (۲۳) بر روی جذب فلوراید توسط نانوالومینا که حداکثر جذب در  $pH=3$  مشاهده شد مطابقت دارد. در تحقیقی دیگر Tang و همکاران (۲۴) نشان دادند جذب فلوراید توسط هیدروکسید آهن سه ظرفیتی به شدت تحت تاثیر میزان pH است بطوریکه بیشترین بازه حذف در  $pH=3-6/5$  حاصل شد. در خصوص تاثیر غلظت اولیه فلوراید بر میزان جذب، نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه فلوراید از  $5\text{ mg/L}$  تا  $25\text{ mg/L}$ ، کارایی جذب فلوراید به علت کاهش سایت‌های جذب کاهش می‌یابد. Jorfi و همکاران (۲۵) نشان دادند افزایش غلظت اولیه فلوراید از  $2\text{ mg/L}$  به  $20\text{ mg/L}$ ، باعث کاهش بازه حذف از ۹۰ به ۶۷ درصد شد که با نتایج تحقیق مطابقت دارد. در مورد تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب فلوراید نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد این پدیده می‌تواند ناشی از افزایش سایت‌های جذب باشد، به این صورت که افزایش جاذب باعث افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های فلوراید شده و منجر به افزایش جذب فلوراید گردد. با افزایش دوز جاذب تا  $5\text{ g/L}$  حضور مقادیر بالای جاذب باعث تماس

به کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. سینتیک شبه درجه اول در مقایسه با شبه درجه دوم تطابق بیشتری با داده‌های آزمایش داشت. ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی بالاتر (۰/۹۹۹۷) نسبت به مدل لانگمویر (۰/۹۵۹۹) تناسب بیشتری با داده‌های آزمایش داشت. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت اصلاح شده کرائی بالایی در جذب آنیون فلوراید داشته و می‌توان از آن به عنوان یک گزینه کارآمد برای تصفیه پساب‌های حاوی آنیون فلوراید استفاده کرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه آقای شورش امینی با عنوان "بررسی میزان جذب یون‌های نیترات، فسفات و فلوراید توسط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت اصلاح شده" در مقطع کارشناسی ارشد، در سال ۱۳۹۴ و کد ۱۴/۹۸۱۵ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی کردستان اجرا شده است.

### منابع

1. Singh K, Lataye D, Wasewar K, Yoo C. Removal of fluoride from aqueous solution: status and techniques. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(16-18):3233-47.
2. Onyango M, Matsuda H. Fluoride removal from water using adsorption technique. *Advances in Fluorine Science*. 2006;2:1-48.
3. Li Y-H, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*. 2003;38(3):469-76.
4. Nath S, Dutta R. Fluoride removal from water using crushed limestone. *Indian Journal Chemical Technology*. 2010;17:120-25.
5. Wu X, Zhang Y, Dou X, Yang M. Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere*. 2007;69(11):1758-64.
6. Saad R, Belkacemi K, Hamoudi S. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-func-

تعدالی از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کنند که بیانگر ناهمگنی سطح جاذب است.

### نتیجه گیری

هدف از این مطالعه بررسی حذف یون فلوراید توسط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده بر روی دیاتومیت اصلاح شده و تعیین ایزوترم‌های جذب است. برای این منظور، مطالعات جذب به صورت ناپیوسته در شرایط مختلف متغیرها انجام شد. متغیرهای مورد بررسی شامل غلظت اولیه فلوراید، pH، زمان تماس، و دوز جاذب است. بررسی اثر پارامترها نشان داد با افزایش غلظت اولیه فلوراید راندمان حذف کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد در pH اسیدی شرایط جذب مناسب‌تر و حداکثر میزان حذف در pH برابر ۳/۵ بدست آمد. مشخص شد که فرایند جذب سریع بوده و تا زمان ۶۰ min حداکثر میزان جذب ثبت و بعد از آن به تعادل رسید. همچنین بررسی دوز جاذب نشان داد افزایش دوز تا ۳ g/L کرائی بالایی در جذب فلوراید دارد. هر چند افزایش راندمان حذف منجر

- tionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *Journal of colloid and Interface Science*. 2007;311(2):375-81
7. Yang Y, Chen R, Dai A. A study on structure of local diatomites. *Acta Chimica Sinica*. 1996;54:57-64.
8. Yuan P, Wu D, Lin Z, Diao G, Peng J, Wei J. Study on the surface hydroxyl species of diatomite using DRIFT spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 2001;21(6):783-86.
9. Jia Y, Han W, Xiong G, Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007;8:106-109.
10. Yang H, Zhang S, Chen X, Zhuang Z, Xu J, Wang X. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations. *Analytical Chemistry*. 2004;76(5):1316-21.
11. Zhang Y, Kohler N, Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanopar-

- ticles and their intracellular uptake. *Biomaterials*. 2002;23(7):1553-61.
12. Shen H, Hu M, Yang Z, Wang C, Zhu L. Polymerase chain reaction of Au nanoparticle-bound primers. *Chinese Science Bulletin*. 2005;50(18):2016-20.
  13. Leun D, Sengupta A. Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations. *Environmental Science & Technology*. 2000;34(15):3276-82.
  14. Samarghandi M, Azizi S. Cadmium adsorption by activated carbon granules coated with iron nanoparticles from aqueous solution: Kinetics, isotherms and adsorption mechanism studies. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences (JMUMS)*. 2014;24:119-25 (in Persian).
  15. Oliveira L, Rios R, Fabris J, Garg V, Sapag K, Lago R. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*. 2002;40(12):2177-83.
  16. Dehestaniathar S, Khajelakzay M, Ramezani-Farani M, H I-S. Modified diatomite-supported CuO-TiO<sub>2</sub> composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;58:252-58.
  17. Newcombe G, Hayes R DM. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993;78:65-71.
  18. Mahvi A, Boldaji M, Dobaradaran S. Evaluating the performance of iron nano-particle resin in removing fluoride from water. *Water and Wastewater*. 2009;21(76):33-38 (in Persian).
  19. Quintelas C, Figueiredo H, Tavares T. The effect of clay treatment on remediation of diethylketone contaminated wastewater: Uptake, equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186:1241-48.
  20. Babu BV, S G. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: Kinetic studies. *Adsorption*. 2008;14(1):85-92.
  21. Quek S, Wase D, Forster CF. The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*. 1998; 24(3):251-56.
  22. Çengelöglü Y, Kır E, Ersöz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*. 2002;28(1):81-86.
  23. Samadi MT, Nourozi R, Azizian S, Dadban-Shahamat Y, M Z. Survey Impact of Activated Alumina in Fluoride Concentration Present in Water and Appointment Adsorption Isotherm and Kinetics. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):224-31 (in Persian).
  24. Tang Y, 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(1):774-79.
  25. Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, Jaffarzadeh N, Esrafil A, Alaei L. Fluoride removal from water by adsorption using Bagasse, modified bagasse and chitosan. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(1):35-48 (in Persian).
  26. Kagne S, Jagtap S, Dhawade P, Kamble S, Devotta S, Rayalu S. Hydrated cement: a promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1):88-95.
  27. Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli HA, Farrokhian-Firouzi A, AA B. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(2):221-32 (in Persian).
  28. Zarei H, Mahvi AH, Nasser S, Nabizadeh-Noudehi R, F S. Modeling adsorption on fluoride and application of Box-Behnken design and response surface methodology for arsenic (V) removal from aqueous solution using nano-scale alumina on multi walled carbon nanotube. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(3):309-22 (in Persian).
  29. Zazouli M, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified lemna minor: Adsorption isotherm and kinetics Study. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences (JMUMS)*. 2014;23(109):195-204 (in Persian).
  30. Darvishi Cheshmeh Soltani R, Rezaee A, Shams Khorramabadi G, Yaghmaeian K. Optimization of lead (II) biosorption in an aqueous solution using chemically modified aerobic digested sludge. *Water Science & Technology*. 2011;63(1):129-35.
  31. Dizge N, Keskinler B, Barlas H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1):915-26.
  32. Fan X, Parker D, Smith M. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*. 2003;37(20):4929-37.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Adsorption of Fluoride using Diatomite-Supported Ferric Oxide Nanoparticles: Determination of Optimum Condition, Kinetics, and Adsorption Isotherms

S Dehestaniathar<sup>1\*</sup>, Sh Amini<sup>2</sup>, A Maleki<sup>1</sup>, B Shahmoradi<sup>1</sup>, N Reshadmanesh<sup>1</sup>, P Teymouri<sup>1</sup>

1. Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

2. Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 20 February 2016

**Revised:** 9 May 2016

**Accepted:** 16 May 2016

**Published:** 18 September 2016

**Key words:** Adsorption, Fluoride, Diatomite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Fluoride has both beneficial and detrimental effects on health. Therefore, it is important to determine its concentration in drinking water. Dental fluorosis and skeletal fluorosis are health effects caused by long term exposure to high levels of fluoride in drinking water. The aim of this research was to investigate fluoride removal using modified diatomite-supported ferric oxide nanoparticles and to determine the adsorption kinetics and isotherm.

**Materials and Methods:** This fundamental and practical study was performed at laboratory scale. The effects of pH (3.5-9.5), contact time (20-100 min), adsorbent dosage (1-5 g/L), and initial concentrations of fluoride (5-25 mg/L) on the adsorption efficiency were evaluated. The properties of adsorbent were investigated using XRD, XRF, FTIR and FESEM. Finally, the suitability of pseudo first and second order kinetics, and Langmuir and Freundlich isotherms for the data were investigated.

**Results:** This study showed that the removal efficiency of F<sup>-</sup> increased with increase in contact time, decrease in pH, increase in adsorbent dose, and increase in initial fluoride concentration. The highest removal efficiency was observed at pH=3.5, 60 minutes contact time, and 3 g/L of adsorbent dose in the initial concentration of 5 mg/L F<sup>-</sup>. Pseudo first order and Freundlich were the best fitted kinetic and isotherm models, respectively, for describing F<sup>-</sup> adsorption process.

**Conclusion:** The present study indicates that the modified diatomite-supported ferric oxide nanoparticles can be used as an effective and environmentally friendly biosorbent for the removal of fluoride ions from aqueous solutions.

### \*Corresponding Author:

*saeed\_dehestani@yahoo.com*

*Tel: +9887 33664654*

Please cite this article as: Dehestaniathar S, Amini Sh, Maleki A, Shahmoradi B, Reshadmanesh N, Teymouri P. Adsorption of fluoride using diatomite-supported ferric oxide nanoparticles: determination of optimum condition, kinetics, and adsorption isotherms. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(2):185-96.