

بررسی حذف فلوراید از آب توسط یک نوع آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیباتی آهنی

پری باقری اردبیلیان^۱، محمد مسافری^{۲*} و علی شریفیان^۳

^۱ کارشناس گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

^۲ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تبریز

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط واحد بین الملل دانشگاه علوم پزشکی اهواز

چکیده

فلوراید از جمله مواد شیمیایی است که می‌تواند از طریق آب آشامیدنی وارد بدن انسان شده و در غلظت‌های بالاتر از ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر عوارض بهداشتی مختلفی از جمله فلوروزیس دندانی و اسکلتی را ایجاد نماید. در تحقیق حاضر کارایی یک نوع آلومینای فعال اصلاح شده در حذف فلوراید از آب مورد بررسی قرار گرفت. آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیبات آهن، مربوط به شرکت آلکان کانادا می‌باشد که اثر بخشی آن در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی به اثبات رسیده و در پژوهش حاضر، کارایی ماده مذکور جهت حذف فلوراید از آب شرب، به صورت ناپیوسته و با تغییر در فاکتورهای pH، دز جاذب، زمان تماس و سرعت هم‌زنی مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان فلوراید به روش اسپکتروفتومتری مطابق روش استاندارد اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان دادند که راندمان حذف فلوراید با افزایش مقدار جاذب و افزایش زمان تماس نسبت مستقیم داشته و بهترین راندمان حذف در pH خنثی ملاحظه گردید. دز بهینه جاذب در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، ۵ g/L به دست آمد که بهترین کارایی را در سرعت هم‌زنی ۳۰۰ و ۴۰۰ دور در دقیقه (۰.۹۳٪) داشته است. مشخص گردید که جذب فلوراید بر روی آلومینای فعال استفاده شده بالاترین تطابق را با مدل لانگمیر دارد. با توجه به کارایی بالای مشاهده شده در حذف فلوراید، آلومینای فعال استفاده شده در تحقیق حاضر می‌تواند به عنوان جاذبی مطمئن در این خصوص در نظر گرفته شود. با این حال انجام تحقیقات بیشتر با استفاده از نمونه‌های واقعی آب توصیه می‌گردد.

واژگان کلیدی: فلوراید، آب، آلومینای فعال اصلاح شده، حذف، ایزوترم جذب.

۱- مقدمه

امروزه برخی دانشمندان معتقدند که اثرات مضر فلوراید روی سایر آنزیم‌های مفید، بسیار بیشتر از اثرات مفید آن در جلوگیری از پوسیدگی دندان است و در این مسأله که جذب بیش از حد فلوراید، منجر به کاهش کلسیم از ریشه دندان شده و ایجاد فلوروزیس دندانی می‌نماید، توافق جهانی وجود دارد [۳ و ۴]. مطالعات نشان می‌دهد که مواجهه طولانی مدت با این ترکیب می‌تواند منجر به تغییراتی در ساختار DNA [۵] و اثر بر روی عملکرد کلیه و کبد گردد [۶]. پیشگیری از سمیت فلوراید با جایگزین کردن منابع آب زیرزمینی حاوی فلوراید بالا با منابع آبی دیگر شامل آب‌های سطحی، آب باران و آب‌های زیرزمینی دارای فلوراید پایین، بهبود شرایط تغذیه جمعیت‌های مواجهه یافته با تأکید بر تأمین کلسیم و ویتامین ث کافی، رقیق‌سازی آب حاوی فلوراید بالا با آب‌های کم فلوراید [۷ و ۸] و نهایتاً استفاده از روش‌های مختلف حذف فلوراید از آب آشامیدنی، شامل ترسیب شیمیایی (تکنیک نالگوند)، جذب [۹]، فرآیندهای غشایی و تبادل یون [۱۰] یا سایر روش‌ها [۱۱] امکان‌پذیر است. از میان فرآیندهای مذکور، کاربرد فرآیندهای

امروزه یکی از نگرانی‌های بهداشتی در خصوص کیفیت آب آشامیدنی، بالا بودن مقدار فلوراید آب به دلیل تماس با سنگ‌های معدنی حاوی فلوراید و انحلال آن است. یون فلوراید دارای درجه اکسیداسیون ۱- بوده، گازی خورنده، زرد کم‌رنگ و دارای سمیت بالایی است که به دلیل داشتن تمایل بالای واکنش‌پذیری، در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود و معمولاً در تعدادی از ترکیبات معدنی مانند فلورسپار (فلوریت)، کریولیت (فلورید سدیم و آلومینیوم) و فلورآپاتیت وجود دارد [۱]. رهنمود سازمان جهانی بهداشت (WHO) پیشنهاد می‌کند که در مناطق گرمسیر غلظت فلوراید در آب آشامیدنی بایستی زیر ۱ mg/L باقی‌ماند، در حالی که در مناطق سردسیر این مقدار می‌تواند تا ۱/۲ mg/L افزایش یابد [۲]. اثر بخشی فلوراید، که اولین بار در سال ۱۹۴۰ برای جلوگیری از پوسیدگی دندان استفاده شد بر مبنای این فرضیه بود که فلوراید از رشد باکتری‌های دهانی تولیدکننده اسید که اسید آن‌ها مینای دندان را از بین می‌برد، جلوگیری می‌کند. این موضوع معتبر است، اما

آنیون‌ها، حداقل بخشی از فرآیند، جذبی می‌باشد که می‌تواند با استفاده از ایزوترم لانگمیر شبیه‌سازی شود [۱۴]. تصفیه با آلومینای فعال از جمله گزینه‌های تصفیه پیشرفته محسوب می‌گردد [۱۵]. هدف از تحقیق حاضر، ارزیابی کارایی یک نوع آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیبات آهن و تعیین شرایط بهینه حذف فلوراید از آب می‌باشد. این ترکیب به آن دلیل انتخاب شد که در برخی از منابع آب زیرزمینی، حضور هم‌زمان فلوراید و آرسنیک در غلظت‌های بالا محتمل بوده [۱۶] و طی تحقیق قبلی [۱۴] اثر بخشی آلومینای فعال اصلاح شده مورد استفاده در تحقیق حاضر در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی بررسی و گزارش شده بود. لذا ارائه یک جاذب واحد برای حذف توأم آرسنیک و فلوراید در تحقیق حاضر مد نظر بوده است.

۲- مواد و روش‌ها

آلومینای فعال اصلاح‌شده‌ی استفاده شده در پژوهش حاضر، محصول شرکت آلکان کانادا است که با اسم تجاری AAFS-50 (Ferric Coated Activated Alumina) با مش 28×48 به بازار عرضه شده و به منظور بهبود شرایط جذب با استفاده از افزودنی‌هایی از جمله ترکیب آهنی سولفات فریک اصلاح شده است (جدول (۱)). در این تحقیق، آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته (Batch) و با تغییر در فاکتورهای pH (در مقادیر ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹)، دز آلومینای فعال اصلاح شده (۱، ۵، ۱۰، ۲۵ و 50 g/L)، زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) و سرعت هم‌زنی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و 400 rpm) صورت گرفت. در کلیه آزمایش‌ها (غیر از آزمایش‌های بررسی تأثیر pH بر راندمان حذف فلوراید) pH خنثی به صورت ثابت استفاده گردید. آزمایشات در حالت ناپیوسته با استفاده از شیکر انکوباتور مدل Lablin orbit incubator 3595 در بشر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر در دمای آزمایشگاه ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) انجام شد و میزان فلوراید به روش اسپکتروفتومتری (4500-F) با ماده مؤثره SPADNS در طول موج 570 nm با استفاده از اسپکتروفتومتر Jenway 6105 UV/Vis مطابق روش استاندارد اندازه‌گیری گردید [۱۷]. در این روش، واکنش فلوراید با رنگدانه زیرکونیوم منجر به توسعه‌ی کمپلکس بی‌رنگ می‌شود که شدت رنگ توسعه یافته‌ی مربوط به رنگدانه با غلظت فلوراید رابطه‌ی عکس دارد. برای ساخت محلول‌های استاندارد فلوراید و تهیه منحنی کالیبراسیون و انجام آزمایش‌ها از ترکیب فلوراید سدیم مرک آلمان و آب دو بار تقطیر استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در نرم‌افزار Excel مورد تحلیل قرار گرفت.

غشایی و تبادل یون به دلیل هزینه بالا چندان متداول نبوده [۱۲] با این حال روش‌های جذب (ستون‌ها یا فیلترهای جاذب ارزان) به خاطر سادگی راهبری دارای مطلوبیت بیشتری به ویژه در مناطق روستایی می‌باشد. در میان مواد جاذب فلوراید، آلومینای فعال مطرح می‌باشد که ماده‌ای دانه‌ای، شدیداً متخلخل مرکب از فازهای بی‌شکل و کریستاله تری اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) بوده، از طریق آبیگری $\text{Al}(\text{OH})_3$ در دماهای بالا تهیه می‌گردد و مرکب از اکسید آلومینای گاما و بی‌شکل است. به منظور افزایش کارایی آلومینای فعال در حذف فلوراید، محققان در پی اصلاح کردن این ماده با ترکیبات مختلفی بوده‌اند. در سال ۲۰۰۸ تحت عنوان آلومینای فعال اصلاح شده با اکسید منیزیم جهت حذف فلوراید به کار رفت که افزایش کارایی حذف فلوراید توسط گونه‌های اصلاح شده این جاذب مؤثر را مورد تأیید قرار می‌دهد [۱۲].

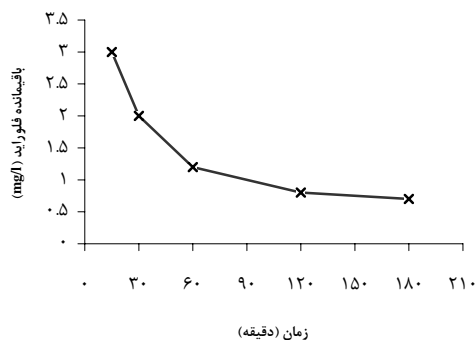
عمل جذب توسط آلومینای فعال یک فرآیند فیزیکی-شیمیایی است که طی آن یون‌های موجود در آب ورودی، بر روی سطح اکسید شده آلومینای فعال جذب می‌شوند. گرچه واکنش‌های شیمیایی درگیر در آلومینای فعال در حقیقت نوعی تبادل یون هستند اما آلومینای فعال یک فرآیند جذب سطحی در نظر گرفته می‌شود. از نظر تاریخی آلومینای فعال مصرف عمده‌ای در تصفیه آب داشته و عمدتاً برای فلوئورزدایی از آب آشامیدنی به کار رفته است. جدیدترین مقالات منتشر شده در کشور نشان دهنده وجود غلظت‌های بالای فلوراید در آب آشامیدنی برخی از روستاها می‌باشد [۱۳]. اطلاعات نشان می‌دهد که فلوئوروزیس تقریباً در ۲۵ کشور جهان از جمله ایران، به صورت آندمیک بوده و یک تخمین محافظه‌کارانه، تعداد فلوئوروزیس در جهان را ۱۰ مورد در هر یک میلیون نفر اعلام می‌کند [۴]. بر اساس فوق بررسی روش‌های مختلف حذف فلوراید از آب، از جنبه‌های کاربردی و اقتصادی بایستی به عنوان یک امر مهم در سیستم بهداشتی کشور مدنظر قرار گیرد. به دلیل آن که آلومینا دارای نقطه صفر بار pH بالاتری ($\text{pH} \approx 8.2$) نسبت به اغلب مواد معدنی است، لذا دارای تمایل جذبی برای بسیاری از اجزاء دارای بار منفی بوده و به خاطر دارا بودن ساختمان کریستالی نسبت به یون‌های ویژه‌ای از جمله فلوراید قویاً گزینش‌کننده است. مکانیزم حذف شامل تبادل یون‌های هیدروکسیل برای گونه‌های محلول است. پیش از این فرض می‌شد که حذف آنیون‌ها توسط آلومینای فعال یک فرآیند خالص تبادل یون است، اما حالا مشخص شده که این فرآیند پیچیده‌تر از آن است که گمان می‌رود و در خصوص بعضی از

اختلاط قرار گرفت. اثر افزایش دز آلومینای فعال اصلاح شده در کاهش غلظت فلوراید در شکل (۱) نشان داده شده است. کارایی حذف فلوراید در پایان ۱۲۰ دقیقه زمان تماس، برای دزهای ۱، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ g/L جاذب، به ترتیب ۷۰، ۹۱، ۹۵، ۹۷ و ۹۸ درصد می‌باشد.

در ادامه این مرحله با توجه به نتایج به دست آمده، جهت تعیین دز بهینه ماده جاذب، با توجه به کارایی حذف فلوراید در آزمایش‌ها انجام شده و نیز با در نظر گرفتن جنبه‌های کاربردی و اقتصادی طرح، دزهای ۵ و ۱۰ g/L ماده جاذب انتخاب گردیده و با حفظ شرایط مرحله اول (دما: ۲۰°C، زمان ماند: ۱۲۰ min، سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm و غلظت اولیه فلوراید: ۱۰ mg/L)، آزمایش تکرار گردید. در این مرحله راندمان حذف جاذب در غلظت‌های ۵ و ۱۰ g/L، به ترتیب ۹۲٪ و ۹۶٪ ثبت گردید که با توجه به مطلوب بودن نتایج در هر دو غلظت به کار رفته از جاذب، با در نظر گرفتن جنبه اقتصادی طرح در مقیاس بزرگتر، و با توجه به این که دز ۵ g/L آلومینای فعال اصلاح شده، قادر به رساندن غلظت اولیه فلوراید از ۱۰ mg/L به حدود ۱ mg/L (در محدوده استاندارد ایران ۰/۷ تا ۱/۲) می‌باشد؛ از این رو دز ۵ g/L به عنوان دز بهینه جاذب انتخاب گردید.

۳-۲- تعیین زمان ماند بهینه جهت حذف فلوراید

مرحله دوم آزمایش‌ها جهت تعیین زمان بهینه برای حذف فلوراید انجام گرفت. این مرحله با حفظ شرایط مرحله قبلی (دما: ۲۰°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm و غلظت اولیه فلوراید: ۱۰ mg/L) و فقط با دز جاذب ۵ g/L به عنوان دز بهینه؛ در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه تکرار شده و نتایج مطابق شکل (۲) ثبت و گزارش گردید.



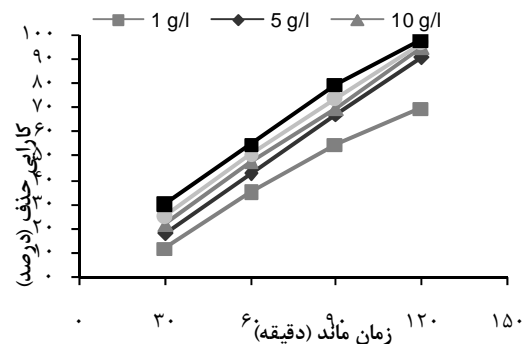
شکل ۲- تأثیر زمان ماند بر کاهش غلظت فلوراید باقی‌مانده

جدول ۱- ترکیب آلومینای فعال استفاده شده در تحقیق [۱۴]

Al ₂ O ₃	۹۲٪
Na ₂ O	۰/۹۰٪
Fe ₂ O ₃	۰/۰۸٪
SiO ₂	۰/۰۹٪
افت در سوزاندن (۱۱۰۰ °C)	۶/۵۰٪
شکل	دانه‌ای
مساحت سطحی (سطح ویژه m ² /gr)	۲۱۰
اندازه	مش ۱۴ (یک چهارم اینچ)
چگالی توده ^۱ ، فله‌ای ^۲ (g/cm ³)	۰/۸۳
چگالی توده، بسته‌بندی شده (g/cm ³)	۰/۸۸
چگالی ویژه	۳/۳

۳- یافته‌ها

در این تحقیق، آزمایش‌ها طی چند مرحله انجام شد که نتایج آن‌ها در شکل‌های (۱) تا (۶) به صورت نمودار نشان داده شده است.



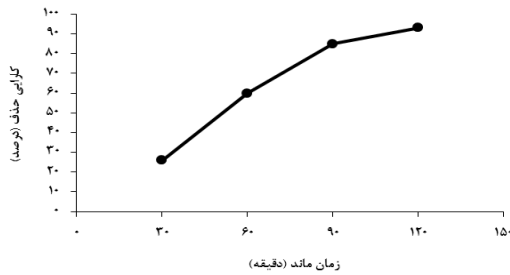
شکل ۱- تأثیر افزایش دز آلومینای فعال اصلاح شده در حذف فلوراید از آب

۳-۱- بررسی تأثیر دز جاذب آلومینای فعال اصلاح شده بر

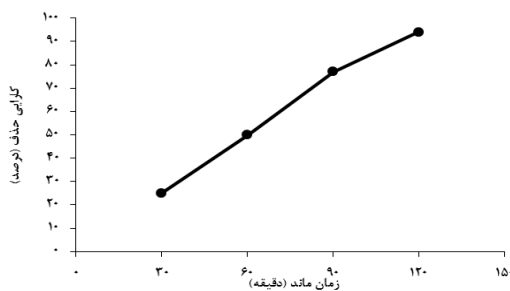
حذف فلوراید و تعیین دز بهینه

در مرحله اول، محلول فلوراید با غلظت اولیه ۱۰ mg/L تهیه شده و ۵۰ ml از آن با مقادیر متفاوت جاذب آلومینای فعال اصلاح‌شده (۱، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ g/L) بر روی دستگاه شیکر با سرعت هم زنی ۳۰۰ دور در دقیقه^۳ به مدت ۲ ساعت مورد

1- Bulk density
2- Loose
3- Rounds per minute



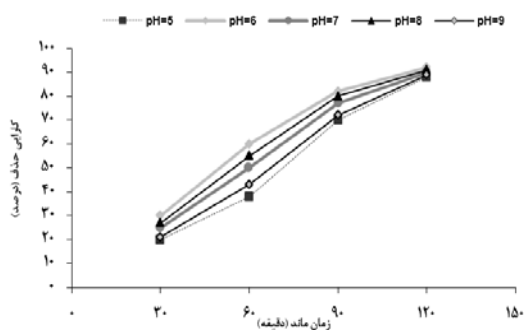
شکل ۵- نمایش تغییرات درصد حذف فلوراید در سرعت هم‌زنی ۳۰۰ rpm



شکل ۶- نمایش تغییرات درصد حذف فلوراید در سرعت هم‌زنی ۴۰۰ rpm

۳-۴- تعیین pH بهینه برای حذف فلوراید

در این مرحله، pH محلول اولیه فلوراید (۱۰ mg/L) به کمک محلول‌های ۱ نرمال هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک به مقادیر مورد نظر (۵-۹ pH) تغییر یافت و دمای ۲۰°C، زمان ماند ۱۲۰ دقیقه، سرعت هم‌زنی ۳۰۰ rpm و دز جاذب ۵ g/L مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوطه در شکل (۷) نمایش داده شده و همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد، بالاترین راندمان حذف فلوراید در محدوده pH خنثی (۶، ۷ و ۸) اتفاق افتاده است که به ترتیب ۹۲٪، ۹۰٪ و ۹۱٪ بوده است.

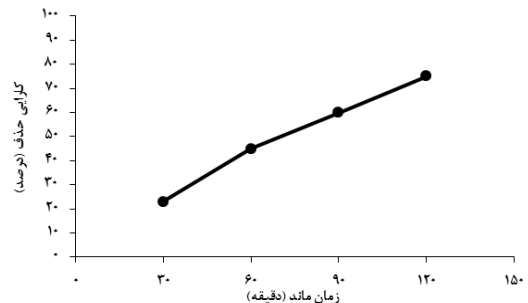


شکل ۷- تاثیر تغییرات pH بر میزان حذف فلوراید توسط آلومینای فعال اصلاح‌شده

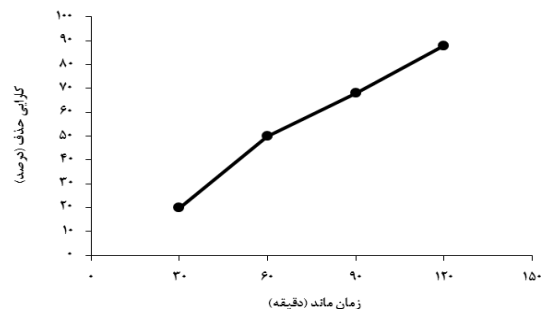
با توجه به نتایج کسب شده در این مرحله، کارایی حذف در زمان تماس ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه به ترتیب ۷۰٪، ۸۰٪، ۸۸٪، ۹۲٪ و ۹۳٪ می‌باشد که با توجه به نزدیکی کارایی حذف در زمان ماند ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه (به ترتیب: ۹۲٪ و ۹۳٪)، زمان ماند ۲ ساعت به عنوان زمان بهینه‌ی حذف منظور گردید.

۳-۳- تعیین تأثیر افزایش هم‌زمان سرعت هم‌زنی و دز آلومینا در حذف فلوراید

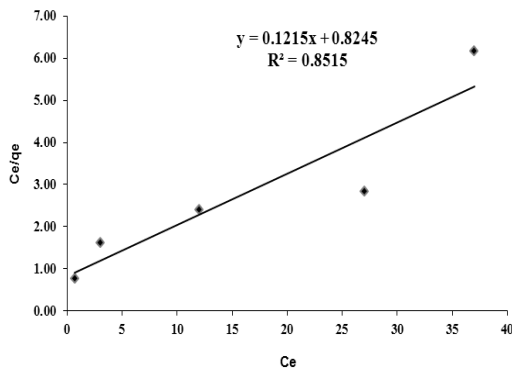
در این مرحله از چهار سرعت هم‌زنی ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ دور در دقیقه (rpm) استفاده گردید. دما ۲۰°C، زمان ماند ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه فلوراید ۱۰ mg/L و دز بهینه جاذب (۵ g/L) به صورت ثابت در نظر گرفته شد. نتایج مطابق شکل‌های (۳) تا (۶) ثبت گردید. همان‌گونه که در شکل‌های (۳) تا (۶) مشاهده می‌گردد، در سرعت‌های اختلاط ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ دور در دقیقه در انتهای ۱۲۰ دقیقه زمان تماس، کارایی حذف به ترتیب ۷۵٪، ۸۸٪، ۹۳٪ و ۹۴٪ بوده است. این نتایج نشان می‌دهند که افزایش سرعت هم‌زنی از ۲۰۰ rpm به ۴۰۰ rpm تفاوت معنی‌داری در راندمان حذف ایجاد نمی‌نماید.



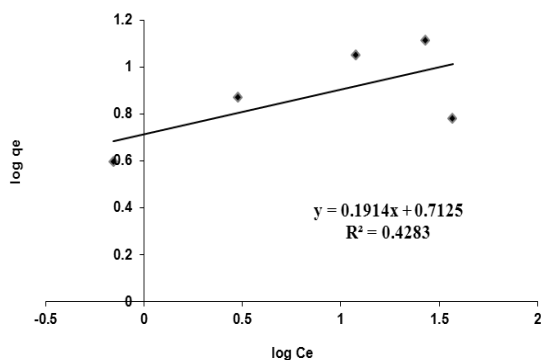
شکل ۸- نمایش تغییرات درصد حذف فلوراید در سرعت هم‌زنی ۱۰۰ rpm



شکل ۹- نمایش تغییرات درصد حذف فلوراید در سرعت هم‌زنی ۲۰۰ rpm



شکل ۸- نمایش ایزوترم مدل لانگمیر



شکل ۹- نمایش ایزوترم مدل فروندلیچ

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ

مدل	Q_m (mg/g)	B (L/mg)	K_f	N	R^2
لانگمیر	۸/۲۳	۰/۱۴۷	-	-	۰/۸۵
فروندلیچ	-	-	۵/۱۶	۵/۲۲	۰/۴۳

۴- بحث و نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان دادند که راندمان حذف فلوراید با افزایش مقدار آلومینای فعال اصلاح‌شده و افزایش زمان تماس نسبت مستقیم داشته است به گونه‌ای که با افزایش دز جاذب از ۱ به ۵ گرم در لیتر، کارایی حذف از ۷۰٪ به ۹۱٪ افزایش یافته است. افزایش دز جاذب یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب است چرا که با افزایش دز جاذب، سطح موجود برای جذب تبادلی که در اختیار ماده جذب شونده است افزایش می‌یابد که در مطالعه حاضر این مطلب به خوبی مشخص گردید. در عین حال با افزایش زمان تماس از ۱۵ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه، افزایش راندمان حذف از ۷۰٪ به ۹۳٪ ثبت گردیده است. همچنین ملاحظه گردید که بهترین راندمان حذف در محدوده

راندمان حذف در pH اسیدی ۸۸٪ و در pH قلیایی ۸۹٪ ثبت شده است. لذا مشخص می‌گردد که pH تأثیر چندانی بر راندمان حذف ندارد.

۳-۵- تعیین ایزوترم‌های جذب

عموماً مقدار ماده جذب شدنی که یک جاذب می‌تواند آن را جذب کند، تابعی از غلظت ماده جذب شدنی و دماست و مقدار ماده جذب‌شده به منزله تابعی از غلظت در دمایی ثابت به دست می‌آید که تحت عنوان ایزوترم جذب نامیده می‌شود [۱۸]. مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ مدل‌های ایزوترمی مورد استفاده در این مطالعه می‌باشند که در شکل‌های (۸) و (۹) نشان داده شده‌اند. برای تعیین پارامترهای مورد نیاز رسم ایزوترم از غلظت اولیه ۴۰ mg/L، زمان ۲۴ ساعت و دمای ۲۵ °C استفاده شد. پارامترهای ایزوترم‌های اشاره شده در جدول (۲) آمده است. براساس اعداد حاصل از تحقیق مشخص می‌شود که جذب فلوراید بر روی آلومینای فعال اصلاح شده شرکت آلکان، بالاترین تطابق و همخوانی را با مدل لانگمیر دارد.

pH خنثی (۶-۸) و به طور میانگین حدود ۹۰٪ می‌باشد. تحقیق حاضر نشان داد که pH محیط تأثیر چندانی در حذف فلوراید توسط آلومینای فعال استفاده شده در تحقیق ندارد که البته این امر با نتایج سایر تحقیقات موجود متفاوت می‌باشد [۱۵ و ۲۱-۱۹]. با این حال این نتیجه در نوع خود جالب توجه است؛ چرا که در صورت استفاده از آلومینای فعال حاضر، تنظیم pH آب قبل از حذف فلوراید توسط جاذب و به کارگیری مواد اسیدی برای این منظور عملاً مورد نیاز نمی‌باشد. این موضوع می‌تواند به عنوان یک نقطه قوت برای جاذب استفاده شده مدنظر قرار گیرد.

در طی پژوهش دز بهینه آلومینای فعال اصلاح‌شده در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، ۵ g/L به دست آمد که بهترین کارایی را در

- Children", Environmental Research, 2007, 103 (1), 112-116.
- [7] World Health Organization, "Fluorine and Fluorides", Environmental Health Committee 36, International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1996.
- [8] Kawamura, S., "Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities", 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [9] Amit, B., Kumar, E., Sillanpää M., "Fluoride Removal from Water by Adsorption-A Review", Chemical Engineering Journal, 2011, 171 (3), 811-840.
- [10] Nkobachar, C., Lyengar, L., "Technical Material for Workshop on Defluoridation of Waters Using Activated Alumina", Sponsored by UNICEF, Indian Institute of Technology, New Delhi, 1996.
- [11] Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G., Cengeloglu, Y., "Removal of Fluoride from Water by Using Granular Red Mud: Batch and Column Studies", Hazardous Material, 2009, 164 (1), 271-278.
- [12] Maliyekkal, S. M., Shukla, S., Philip, L., Nambi I. M., "Enhanced Fluoride Removal from Drinking Water by Magnesia-Amended Activated Alumina Granules", Chemical Engineering Journal, 2008, 140, 183-192.
- [13] Hosseinpourfeizi, M. A., Mosaferi, M., Dastgiri, S., Mehdipour, M., Kusha, A., "Analysis of Fluoride and Some Quality Parameters of Drinking Water in East Azerbaijan Province", Medical Journal of Tabriz University of Medical Sciences, 2012, 33 (5), 45-50.
- [14] Mosaferi, M., Mesdaghinia, A. R., "Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Activated Alumina", Water and Wastewater Journal, 2005, 55, 2-14.
- [15] Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., Wang, J., "Fluoride Adsorption onto Activated Alumina: Modeling the Effects of pH and Some Competing Ions", Colloid Surface A, 2009, 337, 33-38.
- [16] Kim, S-H., Kim, K., Ko, K., Kim, Y., Lee, K., "Co-Contamination of Arsenic and Fluoride in the Groundwater of Unconsolidated Aquifers under Reducing Environments", Chemosphere, 2012, 87 (8), 851-856.
- [17] Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, 1998.
- [18] Metcalf, I. N. C., Eddy, H., "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal & Reuse", سرعت هم‌زنی ۳۰۰ و ۴۰۰ rpm دور در دقیقه با راندمان حذف ۹۳٪ داشته است.
- از آنجایی که در این تحقیق برای نخستین بار از آلومینای فعال اصلاح شده با ترکیبات آهن، جهت حذف فلوراید از آب استفاده گردید، لذا پیشنهاد می‌گردد در تحقیقات آتی، آزمایشات و مطالعات مقایسه‌ای با استفاده از نمونه‌های واقعی آب و در حضور سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها انجام گیرد تا میزان کارایی این جاذب نسبت به جاذب‌های متداول فلوراید، در شرایط واقعی برآورد گردد. همچنین با توجه به این که اثربخشی آلومینای فعال اصلاح‌شده مورد استفاده در طی پژوهش، قبلاً در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی بررسی و تأیید شده است [۱۴] و در تحقیق حاضر نیز توانایی آن در حذف فلوراید مشخص گردید. لذا استفاده از آن جهت حذف هم‌زمان فلوراید و آرسنیک از آب می‌تواند امید بخش و ارزشمند باشد؛ به ویژه این که نیازی به تنظیم pH آب ورودی نمی‌باشد. البته انجام مطالعاتی در خصوص حذف هم‌زمان آرسنیک و فلوراید با استفاده از ستون جذب پیوسته قبل از به کارگیری آن در فیلتر توصیه می‌شود.
- ### ۵- مراجع
- [1] Fawell, K. B. J., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell L., Magara, Y., "Fluoride in Drinking Water", 1st Edition, IWA Publishing, London, 2006.
- [2] World Health Organization, "Guidelines for Drinking Water Quality", 4th Edition, WHO, Geneva, 2011.
- [3] Mandinic, Z., Curcic, M., Antonijevic, B., Carevic, M., Mandic, J., Djukic-Cosic D., et al., "Fluoride in Drinking Water and Dental Fluorosis", Science of Total Environment, 2010, 408 (17), 3507-3512.
- [4] United Nations International Children's Emergency Fund (UNICEF), "Fluoride in Water: an Overview", 2004, <http://www.unicef.org/wes/fluoride.pdf>, 16 May, 2012.
- [5] Wang, A. G., Xiam, T., Chu, Q. L., Zhang, M., Liu, F., Chen, X. M., Yang, K. D., "Effects of Fluoride on Lipid Peroxidation, DNA Damage and Apoptosis in Human Embryohepatocytes", Biomedical and Environmental Sciences, 2004, 17 (2), 217-222.
- [6] Xiong, Y., Zhi, X., Liu, J. L., He, W. H., Xia, T., He, P., et al., "Dose-Effect Relationship Between Drinking Water Fluoride Levels and Damage to Liver and Kidney Functions in

- Concentration Present in Water and Appointment Adsorption Isotherm and Kinetics", Iranian Journal of Health and Environment, 2009, 2 (3), 224-231.
- [21] Young, K. U., Hwei-Mei, C. H., "The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina", Water Air and Soil Pollution, 2002, 133 (1-4), 349-361.
- 4th Edition, Publishing Metcalf & Eddy Inc., 2003, pp 1138-1140.
- [19] United States Environment Protection Agency, "Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water", Office of Water, December, 2000.
- [20] Samadi, M. T., Nourozi, R., Azizian, S., Dadbanshamat, Y., Zarabi, M., "Survey Impact of Activated Alumina in Fluoride

EXTENDED ABSTRACT

Removal of Fluoride from Water Using an Activated Alumina Modified with Iron Compounds

Pari Bagheri Ardabilian ^a, Mohammad Mosaferi ^{b,*}, Ali Sharifyan ^c

^a *Environmental Health Department, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran*

^b *Tabriz Health Services Management Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

^c *Environmental Health Engineering Department, Ahvaz University, Ahvaz, Iran*

Received: 05 March 2013; **Accepted:** 9 September 2013

Keywords:

Fluoride, Water, Modified activated alumina, Removal, Absorption isotherm

1. Introduction

Access to safe drinking water is an important factor for human life. Presence of both chemical and microbial contaminants in water can lead to different types of disease. In areas which groundwater is contaminated to fluoride via dissolution from geological formations and earth crust, drinking water can be considered as a major source of exposure to fluoride. Dental fluorosis and skeletal fluorosis are health outcomes of exposure to high concentration of fluoride via drinking water. World Health Organization (WHO) guidelines [1] suggested that in areas with warm climate, the optimal fluoride concentration in drinking water should remain below 1 mg/L (1 ppm or part per million), while in cooler climates it could go up to 1.2 mg/L. The differentiation derives from this fact that we perspire more in hot weather and consequently drink more water. The guideline value (permissible upper limit) for fluoride in drinking water was set at 1.5 mg/L, considered a threshold where the benefit of resistance to tooth decay did not yet shade into a significant risk of dental fluorosis. It has long been known that excessive fluoride intake carries serious toxic effects. But scientists are now debating whether fluoride confers any benefit at all or no. There are different options for overcoming to fluoride problem in drinking water including replacement of contaminated water resources with safer one or removal of excessive fluoride from water through application of different treatment methods. Those methods are generally based on chemical absorption, chemical precipitation, ion exchange and physical removal [reverse osmosis (RO) and electrodialysis process (ED)] [2]. Present study aimed to investigate the efficiency of a modified activated alumina for removal of fluoride from aqueous solution.

2. Methodology

2.1. Batch experiments

Modified Activated Alumina (MAA) by iron compounds was used in current study which was a commercial product of Alcan Company, Canada [3]. During batch absorption experiments, effects of solution pH (5-9), initial fluoride concentration (1-10 mg/L), adsorbent dose (1-50g/L), contact time (15-180min) and shaking rate (100-400rpm) on fluoride removal was investigated in the laboratory temperature (20±1°C).

2.2. Fluoride measurement

SPADNS method was used for the measurement of fluoride based on standard methods for the examination of water and wastewater. The SPADNS colorimetric method is based on the reaction between fluoride and a zirconium-dye lake. Fluoride reacts with the dye lake, dissociating a portion of it into colorless complex anion (ZrF6²⁻) and the dye. As the amount of fluoride increases, the color produced becomes progressively lighter. Spectrophotometer (Model: Jenway 6105 UV/Vis) was used at 570 nm for measurements [4].

3. Results and discussion

* Corresponding Author

E-mail addresses: paribagheri@gmail.com (Pari Bagheri), mosaferim@tbzmed.ac.ir (Mohammad Mosaferi), Sharifyana@yahoo.com (Ali Sharifyan).

3.1. Effect of absorbent dose, contact time, pH and shaking rate on fluoride removal

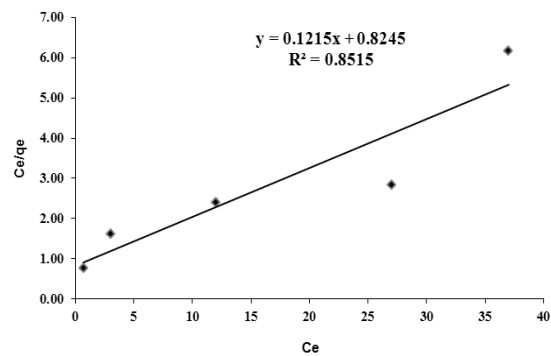
Absorbent dose of 1, 5, 10, 25 and 50 g/L removed respectively 70, 91, 95, 97 and 98 of fluoride with initial concentration of 10 mg/L during 120 minutes. Optimum dose of absorbent was determined 5 g/L in 120 minutes. Fluoride level was decreased from 10 mg/L to 0.8 mg/L by 5g/L MAA (as optimum dose). This concentration is in the range of national guideline for fluoride in drinking water. Results of the study indicated that fluoride removal efficiency increased by increasing the contact time. Removal efficiency in 15, 30, 60, 120, and 180 minutes were 70, 80, 88, 92 and 93 percent using optimum dose, respectively. The best removal efficiency was observed at neutral pH in which removal efficiency was 90-92%. The best removal performance was observed in both shaking rate of 300 and 400 rpm (93%).

3.2. Absorption isotherm

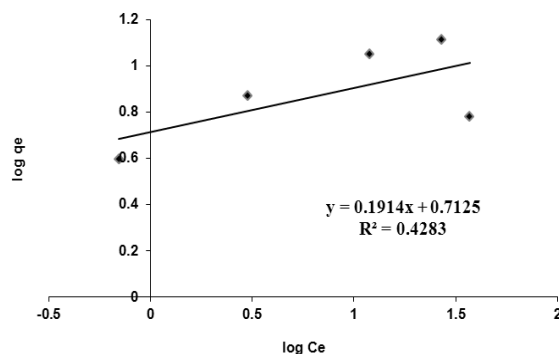
Langmuir and Freundlich isotherms were investigated for absorption model. Fig. 1 and Table 1 show achieved results of batch experiments for absorption models. As can be seen in the figure, the equilibrium isotherm for fluoride uptake corresponds closely to the Langmuir model.

Table 1. Absorption isotherm parameters for removal of fluoride by MAA

Model	q_m (mg/g)	B (L/mg)	K_f	N	R^2
Langmuir	8.23	0.147	-	-	0.85
Freundlich	-	-	5.16	5.22	0.43



(a)



(b)

Fig. 1. Adsorption isotherms: (a) Langmuir (b) Freundlich

4. Conclusions

According to observed removal efficiencies during the study, MAA used in the study can be considered as an efficient absorbent for the removal of fluoride from drinking water. However, conducting more research using real water samples and column experiments is highly recommended before filed application of the method.

5. References

- [1] World Health Organization, "Guidelines for Drinking Water Quality", 4th Edition, WHO, Geneva, 2011.
- [2] Amit, B., Kumar, E., Sillanpää M., "Fluoride Removal from Water by Adsorption-A Review", Chemical Engineering Journal, 2011, 171 (3), 811-840.
- [3] Mosaferi, M., Mesdaghinia, A. R., "Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Activated Alumina", Water and Wastewater Journal, 2005, 55, 2-14.
- [4] Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, 1998.