

Evaluating the Efficiency of Fresh and Modified Manganese Oxide Bone Char for the Removal of Fluoride from Water: An Isotherm Study

Yazdanbakhsh A.R.¹PhD, Ghanizadeh Gh.² PhD, Adibzadeh A. ^{3*}MSc

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Health Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³Department of Environmental Health, International Branch, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Aims: The purpose of this research was to study both fresh and manganese oxide modified bone char as an adsorbents for the removal of excess fluoride from drinking water.

Methods: This research was an experimental (laboratory) study. Fresh bone char was obtained from raw bone pyrolysis at 450 °C. For bone char modification thermo-chemical reaction and a manganese compound was applied. Adsorbent surface characteristics and specifications were prepared by a conventional method, BET, BJH, XRD, respectively. The effect of fluoride concentration, the amount of adsorbent and pH on the adsorption capacity were investigated. Also the adsorption data were analyzed using the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm.

Results: The results showed that the adsorption of fluoride in bone char types often follows Freundlich isotherm. Increased concentrations will increase the adsorption rate. An increase in the rate of adsorbent led to increasing the adsorption capacity and can reduce the removal efficiency. The optimum mass of adsorbent and pH were 0.5g and 7 respectively.

Conclusion: Modification of Bone char with manganese oxide increases the specific surface area and a higher efficiency in the removal of fluoride will be adsorbed. Results show that this adsorbent can be used for the removal of fluoride in water operating (operational conditions) environments and after adsorption processes would not need to stabilize PH.

Keywords: Fluoride, Adsorption, Bone Char, Manganese Oxide, Water

بررسی کارایی خاکستر استخوان معمولی و اصلاح شده با اکسید منگنز در حذف فلوراید از آب: مطالعه ایزوترم

احمدرضا یزدان‌بخش^۱ PhD، قادر غنی زاده^۲ PhD، امیر ادیب زاده^۳ MSc*

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
^۲ مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران
^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، شعبه بین الملل دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

اهداف: در این پژوهش کاربرد خاکستر استخوان معمولی و اصلاح شده با اکسید منگنز به عنوان جاذب در حذف فلوراید مازاد از آب آشامیدنی مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌ها: در این مطالعه تجربی خاکستر استخوان معمولی از پیرولیز استخوان خام در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. اصلاح خاکستر با استفاده از ترکیبات منگنز و واکنش‌های حرارتی-شیمیایی انجام و خصوصیات سطحی و مشخصات جاذب‌های تهیه شده با روش‌های متداول XRD، BJH، BET تعیین گردید. تأثیر غلظت فلوراید، میزان جاذب و pH در ظرفیت جذب بررسی و داده‌های جذب با استفاده از ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها: جذب فلوراید در انواع خاکستر استخوان اغلب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. افزایش غلظت باعث افزایش میزان جذب می‌گردد. افزایش میزان جاذب باعث افزایش راندمان حذف و کاهش ظرفیت جذب می‌شود. جرم بهینه جاذب و مقدار pH بهینه به ترتیب معادل ۰/۵ گرم و ۷ تعیین گردید.

نتیجه‌گیری: اصلاح خاکستر استخوان معمولی با اکسید منگنز موجب افزایش سطح ویژه جذب شده و شاهد راندمان بالاتری در حذف فلوراید خواهیم بود. از این جاذب می‌توان در حذف فلوراید در محیط‌های عملیاتی به خوبی استفاده نمود و آب پس از فرآیند جذب، نیاز به تثبیت pH نخواهد داشت.

کلیدواژه‌ها: فلوراید، جذب، خاکستر استخوان، اکسید منگنز، آب

مقدمه

کیفیت شیمیایی آب به دلیل تأثیر بر سلامت افراد جامعه، یکی از مهم‌ترین جنبه‌های کیفی آب است که در تعیین امکان استفاده از آن بسیار مؤثر می‌باشد. بسیاری از آب‌ها حتی به لحاظ بالا بودن یکی از ترکیبات شیمیایی موجود در آن، نظیر فلوراید و عدم تطابق با استانداردهای ذکر شده برای شرب به‌طور مستقیم قابلیت استفاده برای آن هدف را نداشته و بایستی توسط فرآیندهای مناسب تصفیه گردند [۱]. فلوراید از جمله مهم‌ترین آلاینده‌هایی است که منابع آب اغلب نقاط دنیا نظیر ایران را تحت تأثیر قرار داده [۲] و آب کشورهایمانند آرژانتین، ایالت متحده آمریکا، مراکش، الجزایر، لیبی، مصر، اردن، ایران، عراق، ترکیه، کنیا، تانزانیا، آفریقای جنوبی، چین، استرالیا، نیوزلند و ژاپن به دلیل بالا بودن غلظت فلوراید نیاز به پالایش و تصفیه دارد. حداقل ۲۰ کشور توسعه‌یافته و در حال توسعه به دلیل حضور غلظت‌های بالای فلوراید با مشکل فلوروزیس آندمیک مواجه هستند. غلظت این عنصر در آب‌های سطحی در شرایطی که آلودگی منشأ خارجی نداشته باشد کمتر از ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۱]. ترکیبات معدنی فلئور شامل فلئوراسپار، کربولیت و فلئورآپاتیت به‌صورت گسترده‌ای در کانی‌های پوسته زمین یافت می‌شود [۳]. فلوراید به‌عنوان یک عامل در پیشگیری از پوسیدگی دندان‌ها مؤثر می‌باشد و برخی از مسئولین بهداشتی جهت کنترل پوسیدگی دندان و ارتقاء بهداشت دهان و دندان، فلئوروزنی منابع آب آشامیدنی را در برنامه‌های خود مورد توجه قرار می‌دهند [۴].

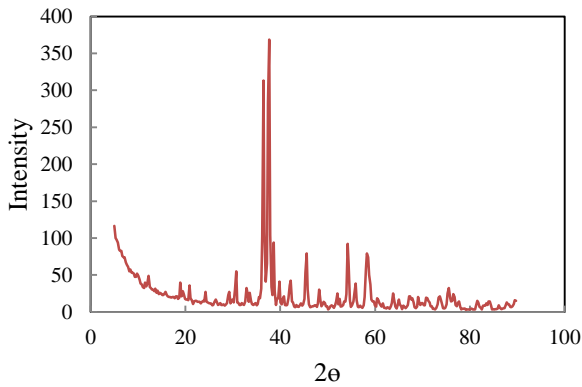
در سال‌های اخیر توسعه صنعتی سبب شده غلظت این آنیون در محیط‌های آبی افزایش یابد [۵]. غلظت‌های بالای این آلاینده می‌تواند باعث مخاطرات بهداشتی جدی در بافت‌ها شده و عملکرد بعضی از آنزیم‌ها نظیر کولین استراز را تحت تأثیر قرار دهد [۶]. در بافت‌های استخوانی فلوراید با هیدروکسی آپاتیت واکنش داده و منجر به تشکیل فلوروآپاتیت می‌گردد [۷]. این عنصر در غلظت‌های بالاتر باعث تشدید فعالیت سلول‌های استخوان شده که منجر به افزایش جرم (Cancellous bone) می‌گردد. از طرفی مصرف طولانی‌مدت آب حاوی فلوراید بالا باعث تغییر شاخص‌های استخوانی نظیر استئوکلسین، کلسیتونین و آلکالین فسفاتاز، توده استخوانی و مهم‌تر از همه شکنندگی استخوان‌ها می‌گردد [۸]. سازمان جهانی بهداشت (WHO) حداکثر غلظت فلئور را در آب آشامیدنی حدود ۱/۵ و حد مطلوب آن را ۰/۷-۱/۲ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است [۴، ۸، ۹]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که غلظت فلئور در آب‌های زیرزمینی بیش از ۲۲ کشور توسعه‌یافته و در حال توسعه از جمله ایران بیشتر از مقادیر توصیه‌شده سازمان جهانی بهداشت است [۱۰]. آب آشامیدنی منشأ اصلی ورود فلوراید به بدن است که در دوزهای توصیه‌شده و در مقادیر بالاتر به ترتیب اثرات مفید و سمی آن مشخص شده است [۱۱].

از آب مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل: جذب در بوکسیت حاوی تیتانیوم [۱۲]، اسمز معکوس [۱۳]، جذب در استخوان، انعقاد با آلوم، جذب در آلومینای فعال [۱۴-۱۶]، جذب در گرانول فریک آهن [۱۷]، جذب در کربن فعال معمولی و اصلاح‌شده [۱۸] و کاتولینت [۱۹]، نرم کردن با آهک در حضور مقادیر بالای منیزیم، استفاده از گرانول تری کلسیم فسفات می‌باشد [۲۰، ۲۱]. بررسی این روش‌ها نشان می‌دهد که اغلب روش‌های مذکور قابلیت استفاده در شرایط صحرایی را نداشته یا با محدودیت‌های فنی و اقتصادی مواجه می‌باشند [۲۲]. از طرفی اصلاح ساختار خاکستر استخوان با اکسید منگنز و کاربرد آن در حذف فلوراید آب از جمله مواردی است که تا به حال گزارشی در این رابطه ارائه نشده است. در این مطالعه کارایی فیلتر حاوی خاکستر استخوان معمولی (Fresh Bone Char) و اصلاح‌شده با اکسید منگنز (Modified Bone Char) جهت حذف فلوراید از آب مورد بررسی قرار گرفت تا در صورت امکان از نتایج آن جهت توسعه و ساخت تجهیزات انفرادی نیروهای نظامی و تأمین آب مورد نیاز این افراد در شرایط صحرایی و نظامی و مواجهه با آب آلوده به عوامل حاوی فلوراید نظیر سومان، سارین و سیکلوسارین استفاده کرد [۲۳].

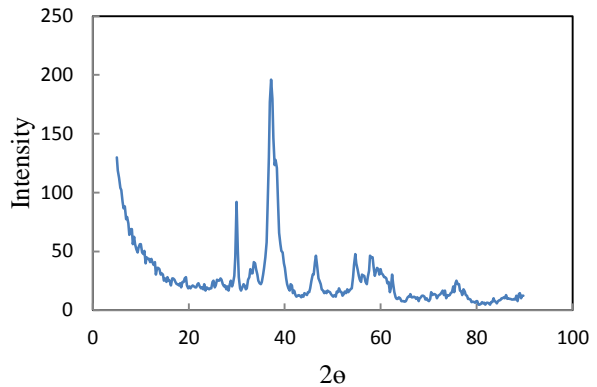
روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه خاکستر استخوان معمولی (FBC) و اصلاح‌شده با اکسید منگنز (MBC) به‌عنوان جاذب در حذف فلوراید مازاد از آب آشامیدنی مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات در آزمایشگاه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج) انجام شد. در این مطالعه محلول استوک ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلوراید با انحلال NaF بدون آب (مرک) در آب دو بار تقطیر تهیه شد و سپس غلظت‌های مورد نظر با استفاده از رقیق کردن محلول استوک تهیه و در ظرف پلی اتیلن با دانسیته بالا نگهداری گردید. جهت تنظیم pH از محلول اسید کلریدریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد.

برای تهیه خاکستر استخوان به‌عنوان جاذب، ابتدا استخوان پای گوسفند جهت حذف ناخالصی‌های آن به مدت ۲ ساعت در آب جوشانده شد. سپس زوائد پروتئینی موجود در آن با استفاده از تیغه پاک شد. برای تهیه خاکستر استخوان از کوره الکتریکی با دمای ۴۵۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت در محیط عاری از اکسیژن استفاده گردید. بعد از تهیه خاکستر برای خنک کردن آن از دسیکاتور به مدت ۴ ساعت استفاده شد. برای تهیه و آماده‌سازی جاذب خاکستر در اندازه‌های مورد نظر خاکستر استخوان‌ها آسیاب شده و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM (اندازه الک ۲۰۰ مش که بیش از ۹۸٪ ذرات از آن عبور می‌کنند) دانه‌بندی گردید. اصلاح ساختار خاکستر استخوان با استفاده از اکسید منگنز با غلظت ۲۰۰ میلی‌مول و با استفاده از واکنش‌های شیمیایی - حرارتی انجام



شکل ۲. تصویر XRD خاکستر استخوان اصلاح شده با ترکیبات منگنز



شکل ۱. تصویر XRD خاکستر استخوان معمولی

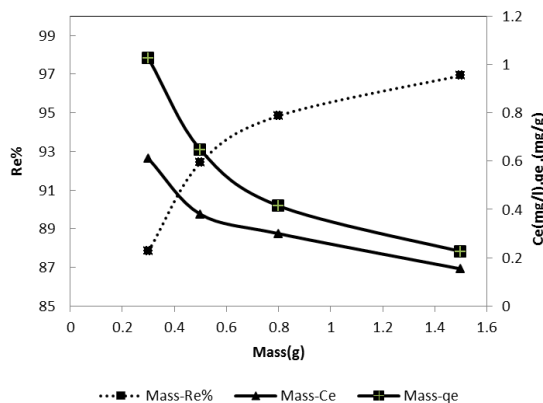
دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف تعیین شد. دستگاه پراش اشعه ایکس مدل X'pert MPD ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند و دستگاه BET ساخت شرکت BEL ژاپن بود.

نتایج

در مطالعه فرآیند جذب اطلاع از ویژگی‌ها و خصوصیات ماده جاذب یکی از مهم‌ترین مراحل می‌باشد. در این مطالعه به منظور اطلاع از خصوصیات سطحی، اندازه خلل و فرج و حجم خلل و فرج و سطح ویژه در دسترس برای جذب مشخصات ساختاری خاکستر استخوان معمولی (FBC) و اصلاح شده با اکسید منگنز (MBC) با استفاده از تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس (XRD)، BET و BJH

جدول ۱. مشخصات جاذب استفاده شده

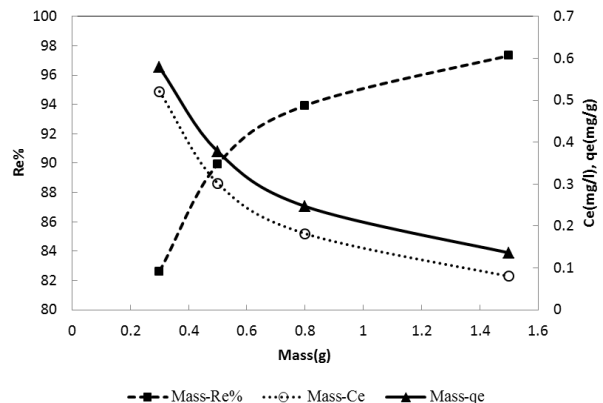
مشخصه	خاکستر استخوان معمولی	خاکستر استخوان اصلاح شده
سطح ویژه BET (m ² /g)	۳۴/۵	۹۲/۴۳
سطح ویژه BJH (m ² /g)	۲۴/۷۴	۹۴/۰۱
حجم خلل و فرج BET (cm ³ /g)	۰/۲۷۲	۰/۱۲۹
حجم خلل و فرج BJH (cm ³ /g)	۰/۲۶۸	۰/۱۱۴۶
میانگین قطر خلل و فرج (nm)	۱۴/۹۲	۱۱/۷۷۱



شکل ۴. نمودار تأثیر جرم جاذب در راندمان حذف، ظرفیت جذب و غلظت باقی مانده فلوراید (غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر)

شد [۲۰]. مطالعه به صورت ناپیوسته و منقطع با استفاده از ظروف پلی اتیلن با دانسیته بالا و با تغییر فاکتورهای pH (۵، ۷ و ۹)، غلظت اولیه فلوراید (۳، ۵ و ۸ میلی گرم در لیتر) و میزان جاذب (۰/۳، ۰/۵، ۰/۸ و ۱/۵ گرم) در دمای آزمایشگاه انجام گرفت. به منظور حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج حاصل، کلیه آزمایشات ۳ بار تکرار گردید. نمونه‌های موردنظر جهت آزمایش در تمام مراحل به صورت تصادفی از رآکتور برداشت گردید و اندازه‌گیری فلوراید با روش رنگ سنجی (روش SPANDS) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (CECIL) در طول موج ۵۷۰ نانومتر براساس روش ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین ایزوترم جذب فلوراید توسط خاکستر استخوان معمولی و اصلاح شده با اکسید منگنز، غلظت‌های ذکر شده در زمان تماس ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت. برای ایجاد اختلاط از دستگاه شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در حین انجام واکنش استفاده شد و از داده‌های نهایی جهت تعیین مطابقت با ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده گردید.

مشخصات ساختاری جاذب موردنظر با استفاده از تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس (XRD) در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس و سطح ویژه جاذب با جذب گاز ازت و ایزوترم جذب BET با استفاده از تجهیزات موجود در آزمایشگاه آنالیز مشترک مواد



شکل ۳. نمودار تأثیر جرم جاذب در راندمان حذف، ظرفیت جذب و غلظت باقی مانده فلوراید (غلظت اولیه ۳ میلی گرم در لیتر)

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده، از مهم‌ترین مشخصه‌هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. برای بررسی تطابق داده‌ها با این مدل‌ها جذب از حالت‌های خطی معادلات ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین که به صورت معادلات شماره ۱ تا ۳ نشان داده شده است استفاده گردید.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{معادله ۱. ایزوترم جذب لانگمویر}$$

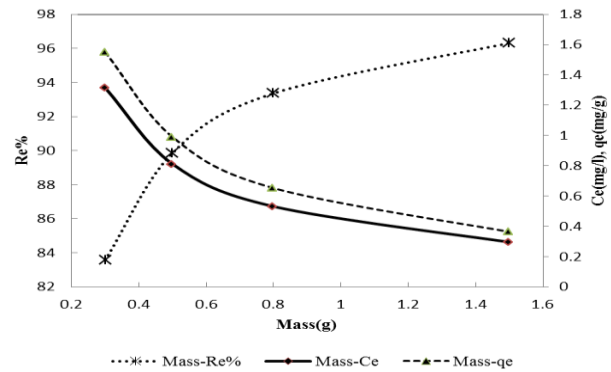
$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۲. ایزوترم جذب فروندلیچ}$$

$$q_e = B \ln K_1 + B \ln C_e \quad \text{معادله ۳. ایزوترم جذب تمکین}$$

بر اساس بررسی ضرایب همبستگی منحنی‌های این ۳ مدل جذب که مقادیر آن‌ها در جدول زیر آمده است می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که جذب فلئور بر روی خاکستر استخوان معمولی و اصلاح‌شده با اکسید منگنز با توجه به ضریب همبستگی بالاتر از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. جدول ۲ نتایج کلی جذب فلوراید در خاکستر استخوان معمولی و اصلاح‌شده با اکسید منگنز را نشان می‌دهد.

بحث

مقایسه XRD خاکستر استخوان معمولی و اصلاح‌شده با اکسید منگنز نشان می‌دهد که اکسید منگنز به خوبی بر روی خاکستر استخوان پوشیده شده است (شکل ۱ و ۲). آنالیز BET و BJH نیز آزمایش دیگری است که معمولاً برای تعیین سطح ویژه و حجم خلل و فرج مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با اصلاح خاکستر استخوان با اکسید منگنز سطح ویژه آن بیشتر شده و حدود ۲/۶۷ برابر حالت معمولی می‌باشد. این مسئله نیز بیانگر پوشش مناسب خاکستر استخوان معمولی با اکسید منگنز می‌باشد؛ اما نکته مهم این است که با اصلاح جاذب، حجم خلل و فرج کاهش می‌یابد. این امر به علت اشغال و پر شدن خلل و فرج جاذب توسط اکسید منگنز می‌باشد.



شکل ۵. نمودار تأثیر جرم جاذب معمولی در راندمان حذف، ظرفیت جذب و غلظت باقی‌مانده فلوراید (غلظت اولیه ۸ میلی‌گرم در لیتر)

بررسی گردید. ترکیبات موجود در جاذب‌های خاکستر استخوان معمولی و اصلاح‌شده با اکسید منگنز با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس مشخص گردید (شکل ۱ و ۲). ترکیب غالب در خاکستر استخوان معمولی هیدروکسیل آپاتیت $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (هگزگونال) می‌باشد. همچنین ترکیبات غالب در خاکستر استخوان اصلاح‌شده با اکسید منگنز، کلرآپاتیت $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (هگزگونال)، کلسیم کلراید فسفات $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ (ارتورتومبیک) و هوسمانیت یا اکسید منگنز Mn_3O_4 (تتراگونال) می‌باشند. جدول شماره ۱، مشخصات جاذب استفاده‌شده توسط تکنیک‌های BET و BJH را نشان می‌دهد.

نتایج بررسی اثر دوز جاذب در زمان ۲۴ ساعت و همچنین میزان جاذب مورد استفاده در شکل‌های ۳ تا ۵ آمده است. بررسی اثر pH در حذف فلئور توسط خاکستر استخوان معمولی و اصلاح‌شده با اکسید منگنز در محدوده pH ۵، ۷ و ۹ تحت شرایط بهینه نشان داد که بیشترین میزان جذب در pH خنثی (pH=۷) بعد از مدت‌زمان ۲۴ ساعت می‌باشد. با توجه به اینکه بیشترین میزان جذب آلاینده یا بالاترین ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۸ میلی‌گرم در لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم حاصل شده است، این دوز جاذب به عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شد. در شرایط برابر نتایج نشان داد pH بهینه در حدود ۷ می‌باشد و ظرفیت جذب در این شرایط معادل ۰/۹۳۵ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

جدول ۲. نتایج کلی جذب فلوراید در خاکستر اصلاح‌شده و معمولی

C0	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Fresh BC	Modi BC	Fresh BC	Modi BC	Fresh BC	Modi BC
۳mg/l	$Q_{\max}=1/51\text{mg/g}$ $b=1/16$ $R^2=0/96$	$Q_{\max}=0/35\text{mg/g}$ $b=3/5$ $R^2=0/9942$	$n=1/29$ $K=0/95$ $R^2=0/99$	$n=4/76$ $K=0/28$ $R^2=0/81$	$Q_{\max}=0/22$ $KT=19/4$ $R^2=0/94$	$Q_{\max}=0/72$ $KT=2/82$ $R^2=0/93$
5mg/l	$Q_{\max}=5/14\text{mg/g}$ $b=0/347$ $R^2=0/995$	$Q_{\max}=2/38\text{mg/g}$ $b=0/23$ $R^2=0/82$	$n=1/11$ $k=1/24$ $R^2=0/999$	$n=1/36$ $k=1/015$ $R^2=0/94$	$Q_{\max}=0/561$ $KT=8/76$ $R^2=0/92$	$Q_{\max}=0/5$ $KT=1/96$ $R^2=0/99$
8mg/l	$Q_{\max}=26/95\text{mg/g}$ $b=0/047$ $R^2=0/92$	$Q_{\max}=1/3\text{mg/g}$ $b=6/41$ $R^2=0/96$	$n=1/03$ $k=1/2$ $R^2=0/997$	$n=0/2$ $k=1/03$ $R^2=0/998$	$Q_{\max}=0/88$ $KT=4/84$ $R^2=0/96$	$Q_{\max}=5/2$ $KT=1/24$ $R^2=0/97$

در معادلات فوق q_e و C_e مقادیر ذکر شده در بالا است. Q_{\max} حداکثر مقدار آلاینده قابل جذب در جاذب (mg/g). b : ثابت ایزوترم لانگمویر. K و n : ضرایب ایزوترم فروندلیچ. B : ثابت ایزوترم تمکین

فاکتور بر ماهیت سطحی جاذب و وضعیت آلاینده گزارش کرده‌اند. به طوری که pH با تأثیر بر بار الکتریکی سطحی موجود در سطح جاذب باعث تغییر در بار الکتریکی سطح جاذب شده و با این شرایط بر غلبه نیروهای الکتروکولومبی یا نیروی دافعه الکتروکولومبی اثر می‌نماید. نتایج یافته‌های این مطالعه با یافته‌های چيون و همکارانش تا حدودی متفاوت است و این تفاوت می‌تواند به علت ماهیت و خصوصیات جاذب‌های استفاده‌شده باشد. مقایسه این دو جاذب از نظر عملکردی نشان می‌دهد که جاذب خاکستر استخوان به دلیل اینکه در pH خنثی عمل می‌کند شرایط مساعدتری برای استفاده در شرایط واقعی را دارد زیرا آب مورد تصفیه با این جاذب قبل یا بعد از تصفیه نیاز به پیش تصفیه یا تثبیت ندارد. به طوری که آب تصفیه‌شده برای حذف فلوراید با آلومینای فعال از نظر pH به دلیل اینکه در محدوده مجاز نیست نیاز به تثبیت دارد [۲۵، ۲۶].

عسگری و همکاران در سال ۲۰۱۲ جاذب فلوراید را با استفاده از پامیس اصلاح‌شده بررسی و گزارش کردند که جاذب فلوراید با این جاذب از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند که میزان جذب فلوراید یا ظرفیت جذب برای جذب فلوراید معادل ۴۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که اندکی از ظرفیت جذب جاذب استفاده‌شده در این مطالعه بیشتر می‌باشد. این محققین تنها به جذب ناپیوسته فلوراید پرداخته‌اند و اطلاعاتی در خصوص مطالعه جذب ستونی فلوراید ارائه نکرده‌اند [۲۷]. قانعیان و همکاران در سال ۲۰۱۳ جذب فسفر را با استفاده از خاکستر استخوان بررسی و گزارش کردند که جذب این آلاینده در خاکستر استخوان از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند که با یافته‌های این مطالعه مطابقت دارد. با توجه به اینکه در فرآیند جذب ماهیت ماده جاذب نقش بسیار مهمی دارد علت تطابق این دو مطالعه را می‌توان به ماهیت جاذب استفاده‌شده و همچنین ماهیت آلاینده استفاده‌شده دانست که هر دو آلاینده فسفر و فلوراید به صورت آنیونی در آب حضور دارند [۲۸]. Tchomgui-Kamga و همکاران در سال ۲۰۱۰ جذب فلوراید را با استفاده از زغال حاوی اکسیدهای آلومینیوم بررسی و گزارش کردند که دمای مورد استفاده برای آماده‌سازی انواع خاکستر در میزان جذب فلوراید مؤثر می‌باشد. این محققین دماهای ۵۰۰، ۶۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را برای آماده‌سازی خاکستر استفاده کردند که بسیار بالاتر از دمای استفاده‌شده برای آماده‌سازی خاکستر استخوان استفاده‌شده در این مطالعه می‌باشد. این امر یکی از ویژگی‌های مهم خاکستر استخوان (جاذب استفاده‌شده در این مطالعه) است که برای آماده‌سازی نیاز به دمای پایین‌تر دارد. این محققین گزارش کردند بیشترین جذب در بستریایی که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد حاصل می‌شود به طوری که حداکثر ظرفیت جذب فلوراید ۱۳/۶۴ میلی‌گرم بر گرم در شرایط pH خنثی حاصل شده‌است. این محققین نتایج فوق را برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فلوراید گزارش کرده‌اند. مقایسه نتایج مطالعه حاضر با نتایج توکومگوئی-کامگا نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب

با توجه به نمودارهای ۳ الی ۵ و همچنین جدول شماره ۲، مشاهده شد که در خاکستر استخوان معمولی در تمام غلظت‌های مطالعه شده جذب از مدل ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می‌کند که افزایش غلظت آلاینده باعث افزایش میزان جذب یا افزایش ظرفیت جذب شده که این پدیده تأثیر نیروی رانشی ناشی از افزایش غلظت و تمایل حرکت آلاینده از فاز مایع به فاز جامد را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که میانگین ظرفیت جذب فلوراید در خاکستر استخوان معمولی $13/76 \pm 11/2$ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. علت انحراف معیار بالا در نتایج به اختلاف زیاد جذب آلاینده در غلظت‌های بالا با میزان جذب در غلظت‌های پایین می‌باشد. بررسی جذب آلاینده در خاکستر استخوان اصلاح‌شده نشان می‌دهد که هر چند در این جاذب میزان جذب نسبت به جاذب معمولی کمتر است ولی در این جاذب نیز میزان جذب با افزایش غلظت و در نتیجه تأثیر نیروی رانشی ناشی از افزایش غلظت افزایش یافته است. pH بهینه جاذب در حدود ۷ می‌باشد. این مسئله برای یک جاذب ایده آل است چراکه نیاز به تثبیت و اصلاح pH بعد فرآیند جذب نمی‌باشد. همچنین عمل نمودن یک جاذب در pH خنثی برای آن جاذب یک مزیت به حساب می‌آید.

زانگ و چن در سال ۲۰۱۰ عملکرد سرامیک را به عنوان جاذب برای حذف فلوراید از محیط آبی بررسی کرده و گزارش کرده‌اند که در غلظت اولیه فلوراید (۱۰-۲ میلی‌گرم بر لیتر) و pH (۱۲-۲) حذف بهینه فلوراید در pH بین ۱۱-۴ حاصل می‌شود. این محققین ظرفیت جذب استفاده‌شده را ۲/۱۶ میلی‌گرم بر گرم گزارش کرده‌اند که با یافته‌های حاصل از مطالعه متفاوت است. این محققین سطح در دسترس جاذب استفاده‌شده را ارائه نکرده‌اند که یکی از علت‌های تفاوت در میزان جذب ممکن است به تفاوت در میزان سطح در دسترس برای جذب در این جاذب‌ها باشد. از طرفی این محققین دامنه وسیعی از pH را برای عملکرد جاذب گزارش کرده‌اند که هر چند دامنه ذکر شده با محدوده دامنه pH گزارش شده در این مطالعه است ولی بر اساس یافته‌های چن و زانگ نمی‌توان با دقت بالاتر گفت که جذب در چه نقطه‌ای از pH با شرایط مناسب رخ می‌دهد اما در مطالعه حاضر نقطه بهینه pH برای جذب فلوراید به طور مشخص تعیین شده و نشان می‌دهد که این جاذب در نقطه pH خنثی به طور مؤثر عمل می‌کند. با توجه به این شرایط می‌توان گفت که حذف فلوراید با این جاذب قبل و بعد از تصفیه نیاز به اصلاح pH آب یا تثبیت ندارد که این امر یکی از ویژگی‌های جاذب استفاده‌شده در این مطالعه می‌باشد [۲۴]. Chion و Young در سال ۲۰۰۲ و Tang در سال ۲۰۰۹ جذب یون فلوراید از محلول آبی را با استفاده از آلومینای فعال بررسی و گزارش کردند که از میان عوامل / فاکتورهای بهره‌برداری pH بیشترین تأثیر و درجه حرارت کمترین تأثیر را در جذب فلوراید دارد و مناسب‌ترین محدوده pH بین ۶-۴ می‌باشد و با افزایش pH در محدوده ۵-۱۰ حذف فلوراید کاهش می‌یابد. این محققین دلیل تأثیر pH را تأثیر این

مائیتی و همکاران در سال ۲۰۱۱ عملکرد خاک رس را به عنوان جاذب طبیعی در حذف فلوراید بررسی و گزارش کردند که پارامترهایی نظیر دوز جاذب، pH محلول، دما، اندازه ذرات و زمان تماس در جذب فلوراید مؤثر است. این محققین ظرفیت جذب جاذب استفاده شده را برای جذب یون فلوراید ۳۹/۱ میلی گرم بر گرم گزارش کرده اند. یافته های این مطالعه با یافته های Maiti و همکاران مطابقت دارد. به طوری که در هر دو مطالعه وابستگی به دوز جاذب برای جذب بیشتر آلاینده گزارش و تأیید شده است. علت این پدیده و افزایش راندمان جذب با افزایش میزان دوز جاذب می تواند به افزایش سطح در دسترس و سهولت جایگزینی مواد آلاینده در سطوح آزاد جاذب مرتبط باشد. در رابطه با ظرفیت جذب می توان گفت که ظرفیت جذب گزارش شده برای خاک رس نسبت به ظرفیت جذب به دست آمده برای انواع خاکستر بیشتر است که این اختلاف به ماهیت انواع جاذب ها و تمایل کمتر یا بیشتر آن ها و سطح ویژه کمتر یا بیشتر بستگی دارد. به همین دلیل است که در سال های اخیر مطالعات زیادی بر روی انواع جاذب ها به ویژه جاذب های طبیعی در حال انجام است تا بتوان جاذب با ظرفیت مناسب برای جذب آلاینده های مختلف معرفی کرد [۳۳].

تریپاتی و همکاران در سال ۲۰۰۶ حذف فلوراید از آب آشامیدنی را با استفاده از ترکیبات محتوی آلومینای فعال بررسی کردند. این محققین مطالعه خود را در دامنه $pH = 2-8$ ، دوز جاذب (۱۶-۰/۵ گرم در لیتر) و غلظت اولیه فلوراید (۳۵-۱ میلی گرم در لیتر) انجام و گزارش کردند که بیشترین درصد حذف در pH معادل ۶/۵ دوز جاذب ۸ گرم در لیتر و غلظت فلوراید ۲۰ میلی گرم در لیتر در حدود ۹۹٪ حاصل می شود. یافته های این محققین با یافته های مطالعه حاضر تا حدودی متفاوت است. به طوری که جاذب مورد استفاده در مطالعه تریپاتی و همکاران در محدوده اسیدی می تواند عملکرد مؤثر داشته باشد که نیازمند پیش تصفیه قبل از ورود به سیستم مورد استفاده و تثبیت و خنثی سازی بعد از خروج از سیستم است که این نکته می تواند به عنوان یک مشکل مهم از نقطه نظر بهره برداری به ویژه برای شرایطی که از حالت ستونی در مقیاس بزرگ استفاده می شود. از طرفی در فرآیندهای جذب مقدار دوز جاذب مورد نیاز یکی از مهم ترین نکاتی است که در صورت نیاز به جرم زیاد جاذب از این فرآیند را غیراقتصادی می کند و کاربرد آن را در مقیاس بزرگ با چالش روبرو استفاده می کند. با توجه به اینکه در مطالعه تریپاتی و همکاران به جرم بالایی از جاذب نیاز است این مسئله مشهود است در صورتی که در مطالعه حاضر جرم بهینه جاذب در حد ۰/۵ گرم تعیین شده است که این امر نشانگر عملکرد بهتر جاذب خاکستر استخوان نسبت به جاذب استفاده شده توسط تریپاتی و همکاران می باشد [۳۴]. کانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ کارایی سیمان آبدار (Hydrated cement) را به عنوان جاذب در حذف فلوراید بررسی و تأثیر دوز جاذب، غلظت اولیه فلوراید، pH، تداخل یون ها و زمان تماس را ارزیابی کردند. این محققین گزارش کردند

استفاده شده در این مطالعه (خاکستر استخوان) بیشتر از جاذب استفاده شده در مطالعه فوق می باشد. با توجه به اینکه جاذب خاکستر استخوان نسبت به جاذب استفاده شده توسط توکومگوئی-کامگا در دمای پایین تر (۴۵۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد) تهیه شده است به نظر می رسد دمای مورد استفاده برای تهیه جاذب یک فاکتور مؤثر در ظرفیت جذب جاذب ها است که این نکته هم از نظر ایجاد ظرفیت بالاتر در جاذب ها و هم از نظر هزینه جاذب می تواند مورد توجه قرار گیرد [۲۹].

کاشی تراش و صمدی در سال ۱۳۸۸ کاربرد خاکستر استخوان را در حذف فلوراید از منابع آب آشامیدنی بررسی و گزارش کرده اند که میزان حذف فلوراید با مقدار زغال استخوان، اندازه ذرات استخوان، زمان ماند و pH محلول رابطه مستقیم دارد. یافته های این محققین نشان می دهد که بیشترین درصد حذف در pH معادل ۹/۵، اندازه ذرات جاذب ۱۰ میکرومتر، زمان تماس ۱ ساعت، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر و غلظت فلوراید ۱۰ میلی گرم بر لیتر اتفاق افتاده که حدود ۹۰٪ از فلوراید حذف شده است. هرچند در مطالعه حاضر و مطالعه کاشی تراش از یک نوع جاذب استفاده شده است اما در نتایج به دست آمده در برخی موارد تفاوت وجود دارد. نتایج هر دو مطالعه در خصوص تأثیر دوز جاذب یکسان و با یکدیگر مطابقت دارد اما در مورد نقطه بهینه pH نتایج دو مطالعه متفاوت است به طوری که در مطالعه حاضر نقطه pH معادل ۷ به عنوان نقطه بهینه تعیین شده در صورتی که در مطالعه کاشی تراش و صمدی pH معادل ۹/۵ که یک شرایط کاملاً قلیایی است به عنوان نقطه بهینه معرفی شده است [۳۰].

مطالعات انجام شده توسط رضایی و همکاران در سال ۲۰۰۹ و غنی زاده و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان می دهد که pH محیط از طریق تأثیر بر بار الکتریکی غالب موجود در سطح جاذب و تأثیر بر شرایط انحلال آنیونی یا کاتیونی آلاینده بر روند شرایط جذب و بروز نقطه مناسب pH اثر می گذارد. مطالعات انجام شده توسط غنی زاده و همکاران در خصوص pH_{zpc} جاذب خاکستر استخوان نشان می دهد که این جاذب دارای نقطه pH_{zpc} معادل ۸/۳ می باشد. با توجه به اینکه جاذب در بالاتر از نقطه pH_{zpc} دارای شارژ سطحی منفی و در نقطه های پایین تر از آن دارای شارژ سطحی مثبت است و انحلال فلوراید تنها به صورت آنیونی با یک بار منفی در آب انجام می شود نتایج ارائه شده توسط کاشی تراش و صمدی نمی تواند از دقت مناسب برخوردار باشد و بر اساس نقطه pH_{zpc} جاذب خاکستر استخوان یافته های مطالعه حاضر که در آن pH معادل ۷ به عنوان نقطه بهینه pH تعیین شده است منطقی تر به نظر می رسد؛ زیرا تنها در دامنه pH پایین تر از نقطه pH_{zpc} است که شارژ سطحی جاذب مثبت می باشد و از آنجائی که آلاینده فلوراید در محیط آب همیشه دارای بار منفی است، تنها در این شرایط است که نیروی الکتروکولمبی مؤثر شده و می تواند به جذب مؤثر و بهینه آلاینده منجر شود [۳۱].

بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه و سایر محققین پیشنهاد می‌شود اثرات حضور سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها در حذف فلوراید با این جاذب بررسی شود، همچنین برای تعمیم نتایج در مقیاس واقعی پیشنهاد می‌گردد مطالعه ستونی این جاذب بررسی و رفتار ستون حاوی خاکستر استخوان معمولی و اصلاح شده با اکسید منگنز مورد مطالعه قرار گیرد.

نتیجه گیری

خاکستر استخوان از پسماندهای صنایع غذایی قابل استحصال است و تهیه آن موجب کاهش پسماندهای تولیدی شده و می‌توان جهت تصفیه آب نیز استفاده نمود. اصلاح خاکستر استخوان معمولی با اکسید منگنز موجب افزایش سطح ویژه جاذب شده و در این حالت شاهد راندمان بالاتری در حذف فلوراید خواهیم بود. یکی از محاسن این جاذب، جذب در pH خنثی می‌باشد که از این لحاظ نیاز به تثبیت pH بعد از فرآیند جذب نمی‌باشد؛ بنابراین می‌توان از این جاذب برای حذف مناسب در مقیاس صنعتی نیز استفاده نمود. علاوه بر این از نتایج این مطالعه می‌توان جهت توسعه و ساخت تجهیزات انفرادی نیروهای نظامی و تأمین آب مورد نیاز این افراد در شرایط صحرایی و نظامی و مواجهه با آب آلوده حاوی عوامل شیمیایی استفاده کرد.

تشکر و قدردانی: این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد (رشته مهندسی بهداشت محیط) شعبه بین‌الملل دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی می‌باشد. نویسندگان مقاله لازم می‌دانند از مسئولین و کارشناسان آزمایشگاه‌های بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج) و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی که در اجرای این پروژه مساعدت نموده‌اند، تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

1. Meenakshi, Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater*. 2006;137(1):456-63.
2. Mesdaghinia A, Vaghefi KA, Montazeri A, Mohebbi MR, Saeedi R. Monitoring of fluoride in groundwater resources of Iran. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2010;84(4):432-7.
3. Awasti S, Gupta S, Awasti S. Sources responsible for increase in fluoride concentration in ground water and its prescribed standards. *Indian J Environ Prot*. 2002;22:228.
4. Azami-Aghdash S, Ghोजزاده M, Pournaghi Azar F, Naghavi-Behzad M, Mahmoudi M, Jamali Z. Fluoride concentration of drinking waters and prevalence of fluorosis in Iran: a systematic review. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects*. 2013;7(1):1-7.
5. Klodka D, Zakrzewska H. [The use of sorptive properties of bone for reducing supraoptimal concentrations of fluorides in water]. *Ann Acad Med Stetin*.

که جاذب مورد نظر فلوراید را در دامنه وسیعی از pH جذب می‌کند و حضور یون‌های کربنات و بی‌کربنات در محلول آبی، حذف فلوراید را تحت تأثیر قرار می‌دهد و این آنیون‌ها با جذب فلوراید روی جاذب رقابت می‌کنند. نتایج این محققین نشان داده است که جذب فلوراید بر روی جاذب استفاده شده از ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کند و چنین نتیجه‌گیری کردند که این جاذب برای حذف فلوراید ماده مناسبی است. نتایج این محققین نشان می‌دهد که افزایش دوز جاذب از ۲ به ۲۰ گرم در لیتر منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید از ۴۷/۵ درصد به حدود ۹۳ درصد شده است. به طوری که افزایش دوز جاذب به مقادیر بالاتر از ۱۰ گرم بر لیتر تأثیر چندانی در افزایش راندمان نداشته است. یافته‌های این مطالعه با مطالعه حاضر تا حدودی از نظر مقدار دوز جاذب مورد نیاز برای دستیابی به راندمان حذف تشابه تا حدودی متفاوت است و به نظر می‌رسد جاذب خاکستر استخوان که برای دستیابی به این راندمان برای دوز حدود ۷ گرم در لیتر نیاز دارد عملکرد بهتری نسبت به سیمان هیدراته شده دارد. از طرفی با توجه به گزارش محققین مبنی بر اینکه افزایش دوز جاذب به بیش از ۱۰ گرم در لیتر تأثیر چندانی در راندمان حذف ندارد بیانگر یک نوع کاهش در ظرفیت جذب جاذب استفاده شده است که این نتایج با یافته‌های مطالعه حاضر مطابقت دارد. این شرایط در اغلب مطالعات جذب متصور است زیرا با افزایش دوز جاذب از یک حد معین به بالاتر، حضور مقادیر بالای جاذب باعث تماس بسیار نزدیک و هم‌پوشانی سطوح در دسترس دانه‌های جاذب می‌شود و همین امر باعث می‌شود سطح در دسترس جاذب به نحو مؤثر مورد استفاده قرار نگیرد و به همین دلیل ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. یافته‌های این محققین نشان می‌دهد که بر اساس ایزوترم لانگمویر جاذب سیمان دارای ظرفیت جذب حدود ۲/۶۵ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که این امر نشان می‌دهد ظرفیت جذب سیمان هیدراته شده نسبت به جاذب خاکستر استخوان بسیار پایین‌تر می‌باشد [۱۴].

- 2006;52 Suppl 1:51-5.
6. Hudnall TW, Chiu CW, Gabbai FP. Fluoride ion recognition by chelating and cationic boranes. *Acc Chem Res*. 2009;42(2):388-97.
7. Allolio B, Lehmann R. Drinking water fluoridation and bone. *Exp Clin Endocrinol Diabetes*. 1999; 107(1):12-20.
8. Chen S, Li B, Lin S, Huang Y, Zhao X, Zhang M, et al. Change of urinary fluoride and bone metabolism indicators in the endemic fluorosis areas of southern China after supplying low fluoride public water. *BMC Public Health*. 2013;13(1):156.
9. Lavecchia R, Medici F, Piga L, Rinaldi G, Zuurro A. Fluoride removal from water by adsorption on a high alumina content bauxite. *Chem Eng Trans*. 2012;26:225-30.
10. Viswanathan N, Meenakshi S. Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *J Hazard Mater*. 2010;178(1-3):226-32.

11. Basha MP, Saumya SM. Influence of fluoride on streptozotocin induced diabetic nephrotoxicity in mice: protective role of Asian ginseng (*Panax ginseng*) & banaba (*Lagerstroemia speciosa*) on mitochondrial oxidative stress. *Indian J Med Res.* 2013;137(2):370-9.
12. Das N, Pattanaik P, Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *J Colloid Interface Sci.* 2005;292(1):1-10.
13. Gopal K, Srivastava SB, Shukla S, Bersillon JL. Contaminants in drinking water and its mitigation using suitable adsorbents: an overview. *J Environ Biol.* 2004;25(4):469-75.
14. Kagne S, Jagtap S, Dhawade P, Kamble SP, Devotta S, Rayalu SS. Hydrated cement: a promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2008;154(1-3):88-95.
15. Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environ Pollut.* 1998;99(2):285-9.
16. Tripathy SS, Raichur AM. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *J Hazard Mater.* 2008;153(3):1043-51.
17. Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, Jung W, Lee SH, Kim SJ, et al. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* 2009;43(2):490-8.
18. Daifullah AA, Yakout SM, Elreefy SA. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *J Hazard Mater.* 2007;147(1-2):633-43.
19. Meenakshi S, Sundaram CS, Sukumar R. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *J Hazard Mater.* 2008;153(1-2):164-72.
20. Maliyekkal SM, Sharma AK, Philip L. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. *Water Res.* 2006;40(19):3497-506.
21. Sarkar M, Banerjee A, Pramanick PP, Sarkar AR. Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *J Colloid Interface Sci.* 2006;302(2):432-41.
22. Ghanizadeh Gh. Fluoride, risks and removal methods. In: First Conference on Health and Military; 2002; Tehran. Persian.
23. Naghii M R, Ghanizadeh Gh. Handbook of chemical warfare agents in the field of drinking water system. Tehran: Golsar Publication; 2003.p. 70-75. Persian.
24. Chen N, Zhang Z, Feng C, Li M, Zhu D, Chen R, et al. An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent. *J Hazard Mater.* 2010;183(1-3):460-5.
25. Ku Y, Chiou HM. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. *Water Air Soil Poll.* 2002;133(1-4):349-60. English.
26. 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 Surf Physicochem Eng Aspects.* 2009;337(1):33-8.
27. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *J Hazard Mater.* 2012;217-218:123-32.
28. Ghaneian MT, Ghanizadeh G, Alizadeh MT, Ehrampoush MH, Said FM. Equilibrium and kinetics of phosphorous adsorption onto bone charcoal from aqueous solution. *Environ Technol.* 2014;35(5-8):882-90.
29. Tchomgui-Kamga E, Alonzo V, Nanseu-Njiki CP, Audebrand N, Ngameni E, Darchen A. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. *Carbon.* 2010;48(2):333-43.
30. Kashitarash Isfahani Z, Samadi M T. Application of bone charcoal for the removal of fluoride from drinking water. In: 12th Conference of Environmental Health; 2009. p. 1293-86. Persian.
31. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *React Kinet Mech Cat.* 2011;102(1):127-42. English.
32. Rezaee A, Ghanizadeh G, Behzadiyannejad G, Yazdanbakhsh A, Siyadat SD. Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2009;82(6):732-7.
33. Maiti A, Basu JK, De S. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling. *Desalination.* 2011;265(1):28-36.
34. Tripathy SS, Bersillon J-L, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Sep Purif Technol.* 2006;50(3):310-7.