



## Research Paper

## Evaluation of Removal Efficiency of Fluoride from Aqueous Solutions Using Modified Carbon of Oak Fruit: Isotherm and Kinetic Studies

Ali Ramezani<sup>1</sup>, Bahareh Lorestani<sup>2\*</sup>, Soheil Sobhanardakani<sup>3</sup>, Mehrdad Cheraghi<sup>2</sup> and Heshmatollah Nourmoradi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Scholar, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>2</sup>Assoc. Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>3</sup>Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>4</sup>Assoc. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

### Article information

**Received:** November 06, 2021

**Revised:** December 13, 2021

**Accepted:** December 26, 2021

### Keywords:

Adsorbent  
Activated Carbon  
Aqueous Solutions  
Fluorine  
Oak

\*Corresponding author:  
[lorestanib@iauh.ac.ir](mailto:lorestanib@iauh.ac.ir)



### Abstract

Fluoride is one of the developed compounds that can enter water resources in different ways. The World Health Organization has recommended its maximum permissible concentration in drinking water of 1.5 mg/l so that its concentration exceeding the permissible limit can be harmful to the health of living organisms and ecosystems. The aim of this study was to determine the efficiency of activated carbon modified by the thermochemical method from oak fruit in fluoride removal. This research was conducted in a discontinuous system on a laboratory scale, and for this purpose, the effect of effective parameters such as time, pH, concentration, adsorbent dose, and other factors was investigated. The results of the experiments showed that the maximum amount of removal takes place during 90 min, pH=3, adsorbent dose of 0.1 g/l, and pollutant concentration of 50 mg/l. The results of the synthetic models showed that the Freundlich model with the coefficient of determination ( $R^2=0.863$ ) is a better model than the Langmuir model with the coefficient of determination ( $R^2=0.736$ ) to describe the synthetic behavior of the adsorbent. Until now, most absorption methods have been performed to remove the pollutant concentration of 30 mg/l. In the current study, with the input pollutant concentration of 50 mg/l, it can be stated that the activated carbon modified from the oak fruit is a cheap, efficient, and effective adsorbent. It is considered available to remove fluoride from aqueous solutions.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



### Introduction

Fluoride is one of the soluble ions in water sources, which enters water sources through

natural sources such as minerals, geochemical sediments, basalt, and artificial sources, including the discharge of industrial wastewater,



which depending on its concentration and consumption in drinking water can be a serious health risk of living organisms. The World Health Organization has recommended 1.5 mg/L of fluoride in drinking water. The maximum concentration of fluoride in drinking water for children 6-8 years old should be 0.60 mg/L. Therefore, the lower level is considered for the first two years of life, and the recommended upper limit for adults and children in the older age group is 1.0 mg/L. Today, the high concentration of fluoride in water sources is considered a problem in many countries such as Iran, Iraq, India, and Mexico. Unfortunately, its concentrations up to 30 mg/L have been found in the drinking water of 25 countries around the world.

A slight concentration of fluoride is necessary for the normal mineralization of bones and the formation of tooth enamel. However, its excessive concentration can be dangerous and lead to dental and skeletal fluorosis. In this regard, purification of aqueous solutions contaminated with fluoride ion concentration can be done with methods such as ion exchange, micro and nanofiltration, flocculation, chemical precipitation, sedimentation, and membrane filtration which have high costs and low efficiency. Surface adsorption is considered an economical, cost-effective, common, simple, and high-efficiency method for fluoride removal in developing countries. In the process of surface adsorption, the pollutant transfers from the liquid phase to the solid phase, resulting in the complete removal of the pollutant. Adsorbents should have excellent adsorption capacity as well as a high number of vacant sites, suitable porosity, the active surface of atoms, and high specific surface area. These benefits are obtained by using a proper modification of adsorbents (activation). Surface adsorption is a process used to separate many organic and inorganic pollutants from water environments. This process has a high ability to remove pollutants due to its low cost, high flexibility, simple design, and management. Surface adsorption by using activated carbon is a widespread method for removing pollutants due to its high surface area and its high adsorption capacity. However, its most important limitation is the high cost of commercial activated carbon preparation.

Therefore, using agricultural residues and especially of oak fruit as one of the raw materials of carbon production is effective in reducing the

cost of active carbon. Thus, the presented study aimed to examine the effectiveness of activated carbon modified with chemicals (ammonium chloride) produced from oak fruit as an efficient adsorbent in absorbing fluoride from aqueous solutions. Therefore, the impact of effective variables such as pH, contact time, fluoride concentration, kinetics, and adsorption isotherms was investigated.

## Material and Methods

This study has been conducted in a batch system on a laboratory scale and for this reason. To examine the characteristics, structural features, morphology, and microscopic structure, and determine the factor groups on modified adsorbent were evaluated by using ammonium chloride, the experiments of X-ray diffraction, Scanning Electron Microscope (SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Thus, the impacts of effective parameters such as time, pH, concentration, and adsorbent dose were investigated. The isotherm of the experimental data was evaluated by using Langmuir and Freundlich equations. Also, the equations of absorption kinetic were examined to obtain the best absorption model.

## Results

To determine the effect of ammonium chloride on the appearance characteristics of the adsorbent, images of raw and modified adsorbents were taken using a scanning electron microscope. The size of particles is in the range of nanometers, and related analyzes determined the structural characteristics of adsorbent before and after modification via the XRD device. To check the morphology and microscopic structure of these two adsorbents, FESEM test was used, and also for their elemental analysis, EDS tests and elemental analysis map were done. The results of experiments indicated that the maximum amount of removal was done in 90 minutes, pH =3, and adsorbent dose of 0.10 g/L with 50 mg/L concentration. The results of FTIR and BET indicated that the activated carbon produced has a high surface area and a developed micropore structure. The highest specific surface area was 20.3 m<sup>2</sup>/g, the maximum pore volume was 0.074 cm<sup>3</sup>/g and the lowest average pore size was 2.21 nm.

The study of adsorption isotherm describes the interaction between the adsorbent and the soluble substance. The results indicate that the removal of fluoride by carbon modified with chemical

activator (ammonium chloride) follows the Freundlich adsorption isotherm with the coefficient of determination ( $R = 0.86$ ). During a similar study on the adsorption of fluoride by activated carbon from apple waste, they concluded that the adsorption data is more consistent with the Freundlich isotherm, which is in agreement with the result obtained from the present study. Adsorption isotherm of the modified activated carbon by chloride ammonium is shown in Fig. 1.

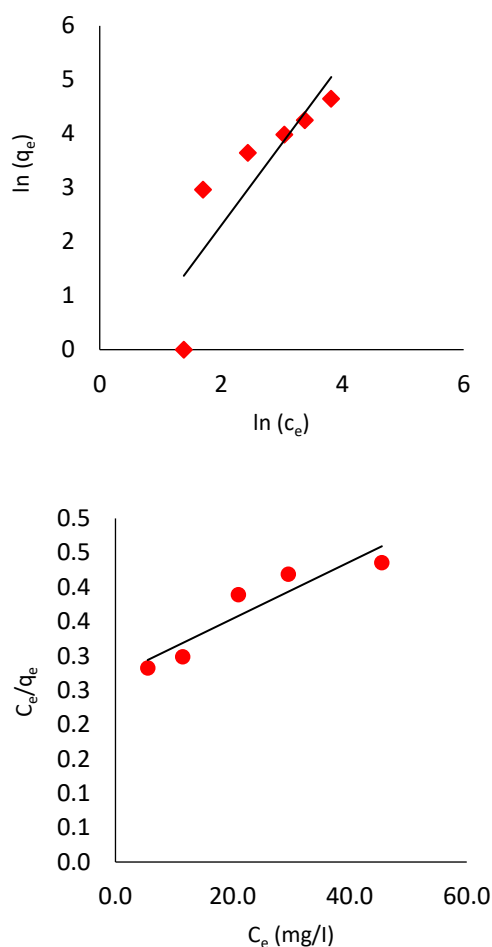


Fig. 1 Adsorption isotherm of the modified activated carbon by chloride ammonium:  
a) Langmuir isotherm b) Freundlich isotherm

### Conclusions

In this study, the activated carbon produced from oak fruit was used to remove fluoride from the aqueous solutions. The results of the study showed that:

1. The highest fluoride removal efficiency (71%) occurred at pH = 3, adsorbent dose of 0.10 g/L at a contact time of 90 min.
2. By increasing the pH of the solution, the pollutant removal efficiency decreased.
3. The adsorption reaction follows the first-order kinetics with the coefficient of determination ( $R^2=0.98$ ) and the adsorption isotherm with the coefficient of determination ( $R^2=0.863$ ) from the Freundlich model.

Because oak is one of the most dominant trees in the Zagros forests and most of its fruit is discarded, by using the obtained results, it is possible to utilize activated carbon produced from oak fruit as an attractive currency absorber, affordable, and environmentally friendly for removing fluoride from the aqueous environments. Due to the fact that the tests were done by using a synthetic sample in the laboratory, it is suggested to confirm the results of activated carbon produced from oak fruit for real wastewater and to measure the effect of the organic substances and other pollutants on the absorption rate.

### Acknowledgment

The authors are grateful to the Hamedan Branch, Islamic Azad University for providing facilities to conduct and complete this study.

### Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

### Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی حذف فلوراید از محلول‌های آبی با استفاده از کربن اصلاح شده

### میوه بلوط: مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

علی رضانی<sup>۱</sup>، بهاره لرستانی<sup>۲\*</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۳</sup>، مهرداد چراغی<sup>۴</sup> و حشمت‌اله نورمرادی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۲</sup> دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۳</sup> استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران  
<sup>۴</sup> دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

#### اطلاعات مقاله

#### چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۸/۰۳]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۱۱/۲۶]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۱۱/۲۷]

#### واژه‌های کلیدی:

بلوط  
جذب؛ فلوراید  
کربن فعال  
محلول‌های آبی

\* نویسنده مسئول:

[lorestanib@iauh.ac.ir](mailto:lorestanib@iauh.ac.ir)



فلوراید از جمله ترکیبات توسعه یافته‌ای است که از راه‌های مختلفی می‌تواند وارد منابع آبی شود. سازمان جهانی بهداشت حداکثر غلظت مجاز آن را در آب آشامیدنی  $1/5 \text{ mg/l}$  توصیه نموده است، بطوریکه غلظت بیش از حد مجاز آن می‌تواند برای سلامتی موجودات زنده و بوم-سازگان مضر باشد. هدف این پژوهش تعیین کارایی کربن فعال اصلاح شده به روش حرارتی-شیمیایی از میوه بلوط در حذف فلوراید بود. این پژوهش در یک سیستم ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. بدین منظور اثر پارامترهای مؤثر نظیر زمان، pH، غلظت، دوز جاذب و سایر عوامل دیگر بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که بیش‌ترین مقدار حذف در مدت زمان  $90 \text{ min}$ ،  $\text{pH}=3$ ، دوز جاذب  $0/1 \text{ g/l}$  و با غلظت آلاینده  $50 \text{ mg/l}$  صورت می‌گیرد. نتایج مدل‌های سنتیکی نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب تعیین ( $R^2=0/863$ ) نسبت به مدل لانگمویر با ضریب تعیین ( $R^2=0/736$ ) برای توصیف رفتار سنتیکی جاذب مدل بهتری است. تاکنون اکثر روش‌های جذب برای حذف غلظت آلاینده  $30 \text{ mg/l}$  انجام شده است در مطالعه حاضر با غلظت آلاینده ورودی  $50 \text{ mg/l}$  می‌توان اظهار نمود که کربن فعال اصلاح شده میوه بلوط به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت، کارآمد و در دسترس برای حذف فلوراید از محلول‌های آبی محسوب می‌شود.

#### ۱- مقدمه

فلوراید یکی از یون‌های محلول در منابع آبی است که از طریق منابع طبیعی مانند: مواد معدنی، رسوبات ژئوشیمیایی، بازالتی و منابع مصنوعی از جمله تخلیه پساب صنایع وارد منابع آب می‌شود که بسته به غلظت و مصرف آن در آب آشامیدنی می‌تواند خطر جدی برای سلامت موجودات زنده

باشد. سازمان جهانی بهداشت حد مجاز توصیه شده برای فلوراید در آب آشامیدنی را  $1/5 \text{ mg/l}$  توصیه کرده است (Nizam et al. 2022). حداکثر غلظت فلوراید در آب آشامیدنی برای کودکان ۶-۸ سال باید  $0/6 \text{ mg/l}$  باشد. لذا، سطح پایین‌تر برای دو سال اول زندگی در نظر گرفته می‌شود



بررسی و مشخص شد که این کربن فعال در جذب فلوراید کارایی خوبی داشته است (Mahvi et al. 2019). در تحقیقی دیگر، حذف فلوراید از محیط‌های آبی با استفاده از زائادات سیب بررسی و مشخص شد که حداکثر میزان حذف فلوراید برای زائادات اصلاح شده با  $H_2O_2$ ، ۸۹٪ بوده است (Zarrabi et al. 2015). نتایج مطالعه‌ای نشان داد که نانوکامپوزیت کربن فعال  $Fe_3O_4$  حاصل از پوست بلوط می‌تواند نقش مؤثر برای حذف فلوراید از فاضلاب‌های سنتتیک داشته باشد (Takmil et al. 2020).

جذب سطحی با استفاده از کربن فعال، به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و در نتیجه، ظرفیت جذب بالایی که دارد، یک روش گسترده به‌منظور حذف آلاینده‌ها است. با این حال، مهم‌ترین محدودیت آن هزینه بالای تهیه کربن فعال تجاری است. لذا، استفاده از زائادات کشاورزی به‌عنوان ماده اولیه تولید کربن در کاهش هزینه تولید جاذب بسیار حائز اهمیت است. هدف از این پژوهش، بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده با مواد شیمیایی (آمونیم کلراید) تولیدی از میوه بلوط به‌عنوان یک جاذب جدید در جذب فلوراید از محلول‌های آبی است. همچنین، در این پژوهش اثر متغیرهای pH، زمان تماس، غلظت فلوراید، مقدار جاذب و از طرفی سینتیک و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

محلول اسپنز<sup>۱</sup>، برای اندازه‌گیری یون فلوراید و همچنین سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شد. به‌منظور تهیه محلول حاوی فلوراید از سدیم فلوراید (NaF) با درصد خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت HACH-USPEA استفاده شد. اندازه‌گیری فلوراید در نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR-۵۰۰۰ ساخت شرکت HACH-USA در طول موج ۵۶۰ nm انجام شد. برای به دست آوردن معادله جذب-غلظت، با استفاده از اسپکتروفتومتر، از شش غلظت ۱۵۰، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵، و ۵ mg/l استفاده شد. مقدار جذب غلظت‌های فوق و نیز، منحنی کالیبراسیون (همراه معادله  $R^2$ ) با استفاده از نرم‌افزار Excel به دست آمد. غلظت‌های مجهول در معادله

و حد بالای توصیه شده برای بزرگسال و کودکان در رده سنی بالاتر برابر با ۱ mg/l است (Nizam et al. 2022). امروزه غلظت بالای فلوراید منابع آب در بسیاری از کشورها مانند ایران، عراق، هند، مکزیک به‌عنوان مشکل تلقی می‌شود (Bazrafshan et al. 2016). متأسفانه مشخص شده که غلظت فلوراید تا ۳۰ mg/l در آب آشامیدنی ۲۵ کشور در سراسر جهان وجود دارد (Bhaumik et al. 2012). فلوراید از طریق مسیرهای مختلف از جمله مواد پزشکی و یا آب آشامیدنی شهری به بدن انسان وارد می‌شود (Choong et al. 2018). غلظت کمی از فلوراید برای معدنی‌سازی طبیعی استخوان‌ها و تشکیل مینای دندان لازم است. با این حال، غلظت بیش از حد ممکن آن می‌تواند خطرناک باشد و منجر به فلوروزیس دندانی و اسکلتی شود (Craig et al. 2015). تصفیه محلول‌های آبی آلوده می‌تواند با روش‌هایی مانند تعویض یونی، میکرو و نانو فیلتراسیون، لخته‌سازی، رسوب شیمیایی، ته‌نشینی و صافی غشایی انجام شود که این روش‌ها هزینه بالا و کارایی کمی دارند (Ghafoori et al. 2022). جذب سطحی به‌عنوان یک روش اقتصادی، مقرون به‌صرفه، انعطاف‌پذیر، متداول و با راهبری ساده و کارایی بالا برای حذف انواع آلاینده‌ها از جمله فلوراید از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Gomez-Hortiguera et al. 2011; 2011; Hajipour et al. 2021; Khalil et al. 2013). در فرآیند جذب سطحی نقل و انتقالات آلاینده از فاز مایع به فاز جامد و در نتیجه حذف کامل آلاینده است. جاذب‌ها باید دارای ظرفیت جذب عالی و همچنین، تعداد سایت‌های خالی زیاد، تخلخل مناسب، سطح فعال اتم‌ها و سطح ویژه بالا باشند که این مزایا با استفاده از اصلاح مناسب جاذب‌ها (فعال‌سازی) به دست می‌آید (Akar et al. 2019; Cheraghi et al. 2015; Hameed et al. 2007; Janovs et al. 2003). به‌همین خاطر طی سال‌های اخیر محققان، بسیاری از جاذب‌های ارزان‌قیمت و متنوع به‌جای کربن فعال تجاری برای حذف یون فلوراید استفاده کرده‌اند. به‌عنوان مثال، در تحقیقی که با هدف بررسی کارایی کربن فعال حاصل از پوست پسته در حذف فلوراید انجام شد، نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده به‌عنوان یک ترکیب ارزان قیمت از کارایی بالا در حذف فلوراید از محلول‌های آبی برخوردار بوده است (Khodadadi et al. 2015). در مطالعه‌ای دیگر، قابلیت کربن فعال پوست اوکالیپتوس در جذب فلوراید با روش فعال‌سازی در حضور فسفریک اسید

<sup>1</sup>SPADNS Fluoride Reagent Solution





ساختار ریزحفره توسعه یافته‌ای است. بالاترین سطح ویژه،  $2.0/3 \text{ m}^2/\text{g}$ ، بیش‌ترین حجم حفرات  $0.074 \text{ cm}^2/\text{g}$  و کم‌ترین متوسط قطر اندازه حفرات  $2/21 \text{ nm}$  تعیین شد. ابتدا، نمونه‌های میوه بلوط از ارتفاعات اطراف ایلام جمع‌آوری و با آب دو بار تقطیر شستشو و در ادامه خشک شد. سپس، با استفاده از خردکن آزمایشگاهی به قطعات کوچکی در اندازه  $0.5-1 \text{ cm}$  خرد شده و در دماهای ( $600-900 \text{ C}^\circ$ ) و زمان‌های ( $15-200 \text{ min}$ ) به مدت  $0.5-2 \text{ h}$  عمل کربنیزاسیون به روی آنها انجام شد. در این مرحله، کربن تولیدی با استفاده از محلول‌هایی مانند اسید فسفریک، کلرید روی و کلرید آمونیوم فعال‌سازی گردید. لازم به ذکر است که در این مرحله از مولارهای مختلفی از محلول‌های فوق استفاده شد. در نهایت، بر روی کربن فعال تولیدی عمل مش‌بندی با استفاده از الک‌های استاندارد *ASTM* با اندازه‌های شن ( $30-75$ ) برای دستیابی به ذرات  $500 \mu\text{m}$  انجام شد و برای انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت (Liu et al. 2010).

**۲-۴- اندازه‌گیری و آزمایش‌های جذب سطحی فلوراید**  
همه آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته و در بشرهای  $250 \text{ ml}$  انجام شد. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل دوز جذب در دامنه  $0.05-0.5 \text{ g/l}$ ، غلظت اولیه فلوراید در دامنه  $150-10 \text{ mg/l}$ ، زمان تماس در بازه  $15-200 \text{ min}$  و  $\text{pH}$  در بازه  $3-9$  بود.

تنظیم  $\text{pH}$  نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های  $\text{NaOH}$  و  $\text{HCl}$  یک نرمال توسط  $\text{pH}$  متر انجام شد. برای اختلاط و تماس مناسب جاذب و محلول از شیکر با شدت اختلاط  $200 \text{ rpm}$  و در دمای  $2 \pm 25 \text{ C}^\circ$  استفاده شد. حجم محلول در هر یک از ارلن‌های ( $250 \text{ ml}$  و  $100$ ) ثابت در نظر گرفته شد. برای جداسازی ذرات جاذب از محلول آبی، نمونه‌ها در طی زمان‌های مختلف واکنش با استفاده از فیلتر  $0.2 \mu\text{m}$ ، فیلتر شد و سپس با استفاده از روش‌های فوق، مقدار آلاینده هر نمونه تعیین شد (Ahmadi et al. 2020).

#### ۲-۵- تعیین ظرفیت جذب سطحی

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. شروع آزمایش برای تعیین  $\text{pH}$  بهینه در شرایط ثابت غلظت فلوراید  $50 \text{ mg/l}$ ، دوز جاذب  $0.1 \text{ g/l}$  و در دمای آزمایشگاهی ( $2 \pm 25 \text{ C}^\circ$ ) و با تغییر دادن در مقادیر از پیش تعیین شده انجام شد و در مراحل بعدی

قرار داده شد و از این طریق، میزان جذب غلظت‌های فوق به ترتیب  $70$ ،  $69$ ،  $72$ ،  $77$ ،  $78$  و  $20\%$  محاسبه شد. از  $\text{pH}$  متر مدل Metrohm به منظور تعیین  $\text{pH}$  نمونه‌ها استفاده شد. همچنین، برای اختلاط و تماس مناسب جاذب و یون فلوراید از شیکر ساخت شرکت Dragan استفاده گردید. داده‌های تجربی تعادل جذب مدل ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. برای ترسیم معادله خطی مدل لانگمیر و توصیف فرآیند جذب، از رابطه (۱) استفاده شد (Zandipak et al. 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} \times \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

که،  $q_{\max}$  بیشترین ظرفیت جذب جاذب،  $K_L$  ثابت جذب لانگمیر و  $C_e$  غلظت ماده جذب شونده است.

برای ترسیم معادله خطی مدل فروندلیچ و توصیف فرآیند جذب، از رابطه (۲) استفاده شد (Zandipak et al. 2020).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که،  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

برای بررسی دقیق‌تر ساختار کریستالی جاذب، از آنالیز XRD استفاده شد. برای به دست آوردن اندازه بلورک مربوط به هر فاز از رابطه شرر (رابطه ۳) استفاده شد (Hajipour et al. 2021).

$$D = K\lambda/\beta \cos(\theta) \quad (3)$$

که،  $D$  اندازه بلورک،  $K$  فاکتور شکل (برابر با  $0.9$ )،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس مورد استفاده ( $1.54 \text{ nm}$ )،  $\beta$  پهنای باند در نصف ارتفاع و  $\theta$  محل وقوع پیک است. مطابق این رابطه مقدار اندازه بلورک برای این فاز نیمه کریستالی برابر با  $5/85 \text{ nm}$  به دست آمده است.

#### ۲-۲- آماده‌سازی محلول استوک

ابتدا محلول استوک فلوراید ( $1000 \text{ mg/l}$ ) از طریق حل نمودن سدیم فلوراید ( $\text{NaF}$ ) در آب دو بار تقطیر تهیه شد و سپس، محلول‌های فلوراید با غلظت‌های  $10-150 \text{ mg/l}$  تهیه شد.

#### ۲-۳- آماده‌سازی جاذب

در این پژوهش برای توصیف کربن فعال میوه بلوط بومی ایلام، آنالیز *FTIR*، *XRD* و *BET* مورد استفاده قرار گرفت و نشان داد که کربن فعال تولیدی دارای مساحت سطح بالا و

جاذب قبل و بعد از اصلاح با استفاده از دستگاه XRD<sup>۳</sup> در شکل (۳) نشان داده شده است. برای بررسی مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی این دو جاذب از آزمون FESEM<sup>۴</sup> و همچنین برای آنالیز عنصری آنها از آزمونهای EDS<sup>۵</sup> و نقشه آنالیز عنصری استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمونها در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- (الف) میکروگراف FESEM کربن فعال حاصل از: الف) میوه بلوط و ب) بهینه شده با آمونیوم کلرید

شکل ۱- (الف) میکروگراف سطح کربن فعال تولید شده توسط میوه بلوط نشان داده شده است. ساختار متخلخل این ماده با حفراتی با اندازه‌های مختلف (از حدود ۵ تا ۳۰ μm) و دیواره‌هایی با اندازه متوسطی حدود ۴ μm مشهود است. همچنین، در تصویر با بزرگنمایی بیشتر، اندازه متوسط دانه‌های کربنی در این ماده حدود ۴۰ nm اندازه‌گیری شده است. مطابق این شکل و همچنین نتایج آزمون ایدکس و نقشه آنالیز عنصری مشخص است که ۹۱٪ وزنی ساختار این ماده از کربن و حدود ۵/۵ درصد وزنی آن از اکسیژن تشکیل شده است. این نتایج نشان می‌دهد که ساختار کربن فعال حاصل از میوه بلوط عمدتاً کربن بوده و ناخالصی‌های موجود در این نمونه ناچیز است.

مقدار بهینه یکی دیگر از متغیرهای جاذب، به دست آمد. برای پی بردن به مدل جذب از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر و همچنین، ظرفیت جذب استفاده گردید. مقدار جذب فلوراید جذب شده به وسیله جاذب از رابطه (۴) محاسبه شد (Talebzadeh et al. 2016).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (۴)$$

که،  $q_e$  میمیزان جذب تعادلی (mg/g)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی فلوراید (mg/l)،  $V$  حجم نمونه (l) و  $m$  مقدار جاذب استفاده شده بر حسب (g) است. درصد حذف فلوراید از محلول اولیه نیز از رابطه (۵) محاسبه گردید (Maleki et al. 2011; Malkoc et al. 2010).

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (۵)$$

همه آزمایش‌ها به صورت ۳ بار تکرار انجام شد و میانگین داده‌های به دست آمده برای آنالیز به نرم‌افزار Excel انتقال داده شد.

## ۲-۶- آنالیز و مشخصات

سنجش غلظت یون فلوراید در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل DR5000 انجام شد. برای تعیین مشخصات ساختاری و مورفولوژی سطح جاذب از فن‌های پراکنش پرتو ایکس X-Ray Diffraction میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)<sup>۱</sup>، شرکت فیلیپس و برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)<sup>۲</sup> مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo در دامنه  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.

## ۳- یافته‌ها و بحث

### ۳-۱- نتایج بررسی خصوصیات جاذب

برای تعیین اثر کلرید آمونیوم بروی خصوصیات ظاهری جاذب، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی تصاویر از جاذب خام و اصلاح شده گرفته شد که نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، اندازه ذرات در محدوده نانومتری است و همچنین آنالیزهای مربوط به تعیین ویژگی و مشخصات ساختاری

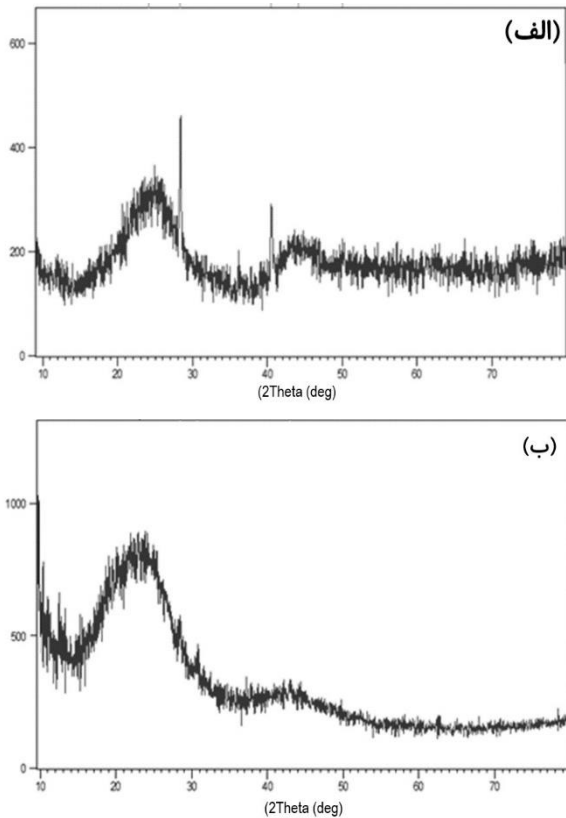
<sup>3</sup> X-ray diffraction

<sup>4</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>5</sup> Energy Dispersive Spectroscopy

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscopes

<sup>2</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۲- (الف) الگوی XRD کربن فعال حاصل از: الف) میوه بلوط و ب) بهینه شده با آمونیوم کلرید

Fig. 2 XRD patterns of activated carbon from: a) oak fruit and b) optimized by ammonium chloride

### ۳-۲- بررسی اثر زمان تماس

زمان تماس نقش بسیار مهمی در واکنش جذب فلوراید داشته و از آن برای ارزیابی میزان زمان تماس جذب استفاده می‌شود (Robinson et al. 2002). تأثیر زمان به روی حذف فلوراید مطالعه شده در بازه‌های زمانی ۲۰۰ min، ۱۵۰، ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵ با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترهای تماس مانند pH=۷، غلظت ۵۰ mg/l، دوز جاذب ۱ g/l و در دمای (۲۵ ± ۲°C) بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل (۳)، با افزایش زمان تماس بین آلاینده و ورودی جاذب، میزان درصد جذب افزایش می‌یابد. در تحقیق حاضر کارایی جذب در جاذب فعال با افزایش زمان تماس تا ۹۰ min اول افزایش چشمگیری داشت که دلیل آن را می‌توان با افزایش فرصت برخورد ذرات آلاینده با ذرات جاذب مرتبط دانست. با افزایش زمان تماس از ۹۰ به ۱۲۰ min، کارایی جذب با شدت کمتری افزایش یافت. به‌طور کلی، در دامنه زمان تماس ۹۰ به ۱۲۰ min تغییرات چشمگیری مشاهده نشد که دلیل آن را می‌توان با پر شدن تدریجی سایت‌های فعال با یون فلوراید مرتبط دانست

میکروگرافها و نتایج آنالیز عنصری نمونه کربن بهینه شده با آمونیوم کلرید نیز در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. مطابق این شکل ساختار این ماده نیز کاملاً متخلخل بوده و حفراتی با اندازه‌های مختلف از حدود ۵ تا ۲۵ μm با اندازه متوسطی تقریباً برابر با ۱۵ μm و دیواره‌هایی نازک‌تر نسبت به نمونه کربن فعال حاصل از میوه بلوط بهینه نشده در (شکل ۱) مشهود است. مطابق نتایج آزمون ایدکس و نقشه آنالیز عنصری مشخص است که در کنار کربن که با بیش از ۹۰/۵ درصد وزنی عنصر غالب در این کامپوزیت است، عناصر اکسیژن، آهن و نیتروژن به ترتیب با مقادیر حدود ۳/۶، ۲/۷ و ۱/۲٪ وزنی بیش‌ترین عناصر تشکیل دهنده این ماده را تشکیل داده‌اند. همچنین مقدار کلر موجود در این ساختار حدود ۰/۶٪ وزنی بوده است، وجود عناصر کلر و نیتروژن در ساختار می‌تواند مؤیدی بر وجود ماده آمونیوم کلرید در آن باشد.

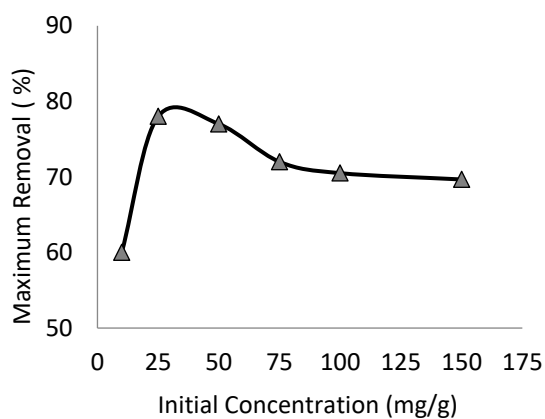
برای بررسی دقیق‌تر ساختار کریستالی این دو جاذب، از آزمون XRD استفاده شده و نتایج در شکل (۲) نشان داده شده است. برای شناسایی فاز در این نمونه از نرم‌افزار Highscore plus X'Pert استفاده شده است. مطابق شکل (الف)، دو پیک پهن موجود در زوایای حدود ۲۳° و ۴۲° به ترتیب مربوط از پراش از صفحات (۰۰۲) کربن آمورف و پراش از صفحات (۱۰۱) کربن موجود در ساختار گرافیتی موجود در کربن فعال است که در مقالات مشابه دیگری نیز وجود این دو پیک پهن مشاهده شده است (Khalil et al. 2010; Liu et al. 2013). عدم وجود پیک‌های شدید کریستالی بیانگر فقدان هرگونه ناخالصی در این نمونه است. در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه کربن فعال بهینه شده با آمونیوم کلرید علاوه بر دو پیک قبلی سه پیک نسبتاً تیز کریستالی نیز در زوایای ۲۸/۳، ۳۶/۱ و ۴۰/۵° مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات پراش (۰۲۲)، (۱۱۳) و (۰۲۳) ساختار آمونیوم کلرید با کد مرجع JCPDS No: 96-221-5686 با ساختار کریستالی مکعبی و گروه فضایی Pa-۳ است. در این نمونه اندازه بلورک مربوط به فاز نیمه کریستالی کربنی برابر با ۴/۳۳ nm و اندازه بلورک مربوط به فاز آمونیوم کلرید برابر با ۸۱/۹ nm به دست آمده است. بنابراین، نتایج آزمون XRD تأییدکننده وجود آمونیوم کلرید در نمونه بهینه‌سازی شده است.



سطح کربن اشغال کند و از اینرو، کارایی حذف را کاهش می‌دهد. نتایج این مطالعه، تأییدکننده نتایج مطالعات سایر پژوهشگران است (Maleki et al. 2011; Yadav et al. 2013).

#### ۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه

برای تعیین اثر غلظت اولیه یون فلوراید در کارایی فرآیند جذب، در غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ mg/l و ۳ برابر ۱۰ mg/l در زمان تماس بهینه ۹۰ min، pH (بهینه) برابر ۳ و جرم جذب ۰/۱ g مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل (۵) می‌توان گفت که در غلظت‌های اولیه پایین آلاینده، جایگاه‌های فعال کافی برای جذب وجود دارد، ولی در غلظت‌های بالاتر تعداد جایگاه‌های جذب محدودی وجود دارد و این جایگاه‌های فعال به‌سرعت توسط آلاینده اشباع می‌شوند، بنابراین، کارایی حذف کاهش می‌یابد (Yousefi et al. 2018; Zarei et al. 2015).



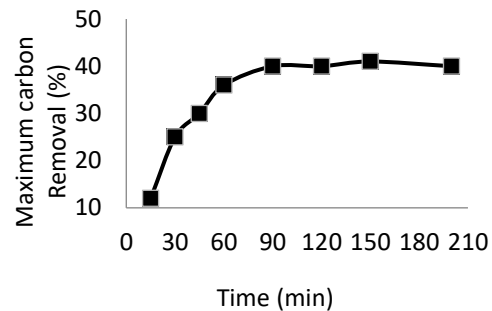
شکل ۵- تأثیر غلظت آلاینده بر کارایی حذف فلوراید

Fig. 5 The effect of contaminant concentration on fluoride removal efficiency

#### ۳-۵- بررسی اثر دوز جذب

تأثیر میزان دوز جذب به روی کارایی حذف یون فلوراید در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دوز جذب از ۰/۵ - ۰/۰۵ g/l در شرایط بهینه منجر به افزایش کارایی حذف شده است، به‌طوری‌که با افزایش دوز جذب از ۰/۵ - ۰/۰۵ g/l، کارایی حذف از ۲۹ به ۷۱٪ افزایش یافته است که این نشان‌دهنده تمایل کربن فعال در حذف فلوراید است. این در حالی است که، با افزایش جرم جذب از ۰/۳ به ۰/۵ g/l تغییرات قابل‌توجهی در کارایی حذف فلوراید مشاهده نشد که این موضوع را می‌توان با جذب تقریبی همه یون‌ها در سطح جذب و ایجاد تعادل بین یون‌های سطحی جذب و محلول مرتبط دانست (Vazquez-Guerrero et al. 2018).

(Manoucheri-Tabar et al. 2018). نتایج یک مطالعه مشابه نیز مؤید این موضوع است (Takmil et al. 2020).

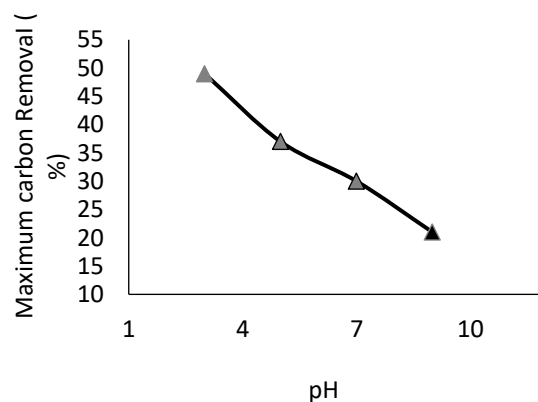


شکل ۳- تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف فلوراید

Fig. 3 The effect of contact time on fluoride removal efficiency

#### ۳-۳- بررسی اثر pH

pH به‌عنوان مهمترین عامل مؤثر در فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شود، بطوریکه با افزایش یا کاهش pH محیط تغییر حالت یونی در واکنش ترکیبات شیمیایی ایجاد می‌شود. این تغییرات باعث می‌شود سطح جذب یونیزه شده و بر کارایی جذب فلوراید مؤثر است (Takmil et al. 2020; Yadav et al. 2013).



شکل ۴- اثر pH بر کارایی حذف فلوراید

Fig. 4 The effect of pH on fluoride removal efficiency

در شکل (۴) نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف فلوراید نشان داده شده است. داده‌های به دست آمده با افزایش pH اولیه از ۳ به ۹ میزان کارایی جذب یون فلوراید از ۴۹ به ۲۱٪ به‌صورت خطی کاهش می‌یابد به‌طوری‌که بیش‌ترین میزان حذف یون فلوراید در pH برابر ۳ مشاهده شد. نتایج حاصل از مطالعات حاضر نشان داد که کربن فعال شده از میوه بلوط بیش‌ترین مقدار حذف یون فلوراید در محیط اسیدی از خود نشان می‌دهد بنابراین، در  $pH > 7$  چون غلظت یون هیدروکسید در محلول بالاست می‌تواند مکان‌های فعال را روی

های ایزوترمی ارائه شده (لانگمویر و فروندلیچ) فرآیند جذب فلوراید توسط جاذب کربن مورد استفاده در شکل (۸) ارائه شده است. به این ترتیب، جاذب کربن فعال تهیه شده از میوه بلوط در فرآیند حذف فلوراید با ضریب تعیین  $(R^2=0/862)$  در مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری نسبت به مدل لانگمویر با ضریب تعیین  $(R^2=0/736)$  دارد.

جدول ۱- پارامترهای سینتیک و ایزوترم‌های فرآیند جذب

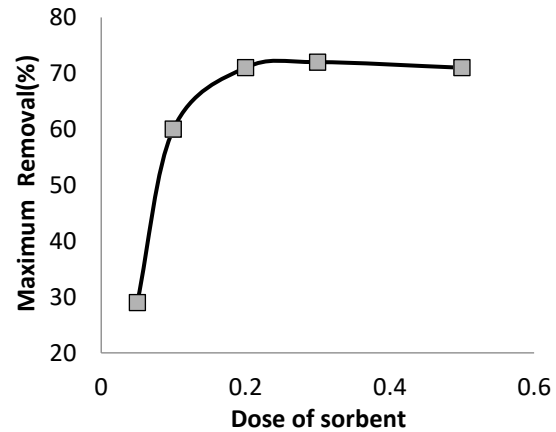
Table 1 Kinetic parameters and isotherms of the adsorption process

	Model	Parameter	Result
Kinetics	Pseudue-first order	K	0.042
		$q_e$	25.79
		$R^2$	0.976
	Pseudue-second-order	K	0.001
		$q_e$	24.04
		$R^2$	0.933
Isotherms	Fruendlich	$Q_m$	243.902
		b	0.015
		$R^2$	0.86
	Langmuir	n	0.73
		$K_f$	2.075
		$R^2$	0.73

هنگامی که جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه رخ می‌دهد، سینتیک از نوع درجه اول صورت می‌گیرد. سینتیک درجه اول بر اساس ظرفیت جذب فاز جامد است. با مقایسه سینتیک‌ها در جدول (۱) می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک یک بیش‌تر است. در نتایج مشابهی، قابلیت جذب زیستی از یون فلوراید بر روی بذر کلم صورت گرفت و به تبعیت آن، فرآیند جذب از سینتیک درجه یک و مدل فروندلیچ که دارای حداکثر ظرفیت جذب ۸۰٪ بوده و به‌طور معنی‌داری اثر گذاشته است (Zarei et al. 2015).

مطالعه ایزوترمی جذب، چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و ماده حل شونده را تشریح می‌کند. نتایج حاکی از آن است که حذف فلوراید توسط کربن اصلاح شده با فعال‌کننده شیمیایی (آمونیم کلرید)، با ضریب تعیین  $(R^2=0/86)$  از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می‌کند. طی مطالعه‌ای مشابه بر روی جذب فلوراید توسط کربن فعال شده از زائادات سیب به این نتیجه رسیدند که داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری دارد که با نتیجه به دست آمده از مطالعه

(2016). در واقع با افزایش جرم جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب در محلول افزایش و در نتیجه سطح تماس بین جاذب و یون فلوراید افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، کارایی حذف فلوراید هم افزایش خواهد یافت (Zarei et al. 2015; Yadav et al. 2013). در مطالعه سایر پژوهشگران نشان داده شد که با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف آلاینده افزایش یافته است (Liu et al. 2005; Yadav et al. 2013).

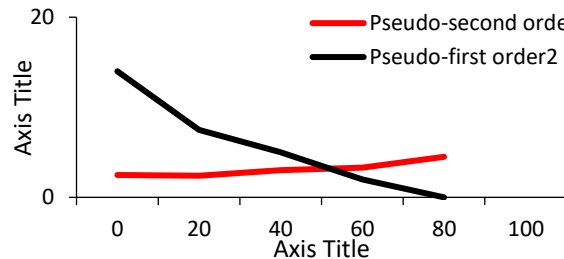


شکل ۶- تأثیر دوز جاذب بر کارایی حذف فلوراید

Fig. 6 The effect of absorbent dose on fluoride removal efficiency

### ۳-۶- بررسی سینتیک جذب سطحی و مدل‌های ایزوترمی جذب

فرآیند سینتیک جذب فلوراید به روی جاذب کربن اصلاح شده با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک جذب فلوراید در شکل (۷)، و عوامل مهم در تعیین سینتیک، ایزوترم‌های جذب و ضرایب تعیین فرآیند نیز در جدول (۱) نشان داده شده است.



شکل ۷- نمودار سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم در کربن بلوط اصلاح شده با آمونیوم کلراید

Fig. 7 The kinetic pseudue-first-order and pseudue-second-order diagrams in chloride ammonium-modified oak

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود فرآیند جذب سینتیک درجه یک با ضریب تعیین  $(R^2=0/98)$  تبعیت بیشتری نسبت به درجه دوم دارد و با توجه به بررسی مدل-

۱- بالاترین کارایی حذف فلئوراید (71%) در pH برابر ۳، دوز جاذب  $0/1 \text{ g.L}^{-1}$  در زمان تماس ۹۰ min اتفاق افتاد.

۲- با افزایش pH محلول، کارایی حذف آلاینده کاهش یافت.

۳- واکنش جذب از سنتیک درجه یک با ضریب تعیین  $(R^2=0/98)$  و ایزوترم جذب با ضریب تعیین  $(R^2=0/863)$  از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند.

با توجه به اینکه بلوط جزء درختان غالب جنگل‌های زاگرس است و اغلب میوه آن به‌عنوان دور ریز است. لذا با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان از کربن فعال تولیدی از میوه بلوط به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و در دسترس برای حذف فلئوراید از محیط‌های آبی استفاده کرد. با توجه به اینکه آزمایش‌ها با استفاده از نمونه سنتیک در آزمایشگاه انجام شده است. لذا پیشنهاد می‌شود برای تأیید نتایج به دست آمده از کربن فعال تولیدی از میوه بلوط برای پساب واقعی استفاده کرد و اثر مواد آلی و سایر آلاینده‌های فاضلاب بر روی میزان جذب را اندازه‌گیری کرد.

### سپاسگزاری

از کارشناس محترم آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط دانشگاه علوم پزشکی ایلام برای همکاری در این مطالعه تشکر می‌گردد.

### دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده‌شده (یا تولیدشده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

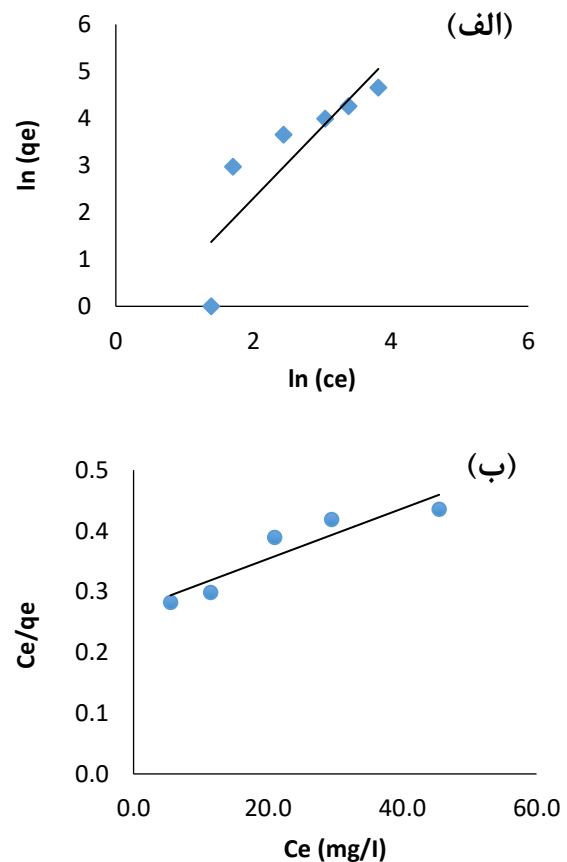
### تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

## References

- Ahmadi, A., Forutan, R. Esmaeili, H. and Tamjidi, S. (2020). The role of bentonite clay and bentonite clay@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr(II) and Cr(VI) from aqueous media. *Environ. Sci. Poll. Res.*, 27(12), 14044-14057. III: 10.1007/s11356-020-07756-x.
- Akar, Sh., Lorestani, B. Sobhanardakani, S. Cheraghi, M. and Moradi, O. (2019).

حاضر مطابقت دارد ( Zarrabi et al. 2015; Liu et al. 2010).



شکل ۸- نمودارهای ایزوترم جذب کربن اصلاح شده با آمونیوم کلراید: الف) لانگمویر و ب) فروندلیچ

Fig. 8 Adsorption isotherm of the modified activated carbon by chloride ammonium: a) Langmuir and b) Freundlich

### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه از کربن فعال تولیدی از میوه بلوط برای حذف فلئوراید از محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد که:

Surveying the efficiency of *Plantanus Orientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environ. Monit. Assess.*, 191(6), 373. DOI: 10.1007/s10661-019-7479-z.

Bazrafshan, E., Balarak, D., Ahmad Panahi, H. Kamani, H. and Mahvi, A. H. (2016). Fluoride removal from aqueous solution by cupric oxide nanoparticles. *Fluoride*. 49(3), 233-44 [In Persian].

- Bhaumik, R., Mondal, N. K., Das, B., Roy, P., Pal, K. C. and Datta, J. K. (2012). Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Chem.*, 9, 1457-80. DOI:10.1155/2012/790401.
- Cheraghi, M., Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Lorestani, B. and Merrikhpour, H. (2015). Removal of Pb(II) from aqueous solutions using waste tea leaves. *Iran. J. Toxicol.*, 9(28), 1247-1253.
- Choong, C. E., Kim, M., Yoon, S., Lee, G. and Park, C. M. (2018). Mesoporous La/Mg/Si-incorporated palm shell activated carbon for the highly efficient removal of aluminum and fluoride from water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 93, 306-314. DOI.
- Craig, L., Lutz, A., Berry, K. A. and Yang, W. (2015). Recommendations for fluoride limits in drinking water based on estimated daily fluoride intake in the Upper East Region, Ghana. *Sci. Total Environ.*, 532(1), 127-37. DOI. 10.1016/j.scitotenv.2015.05.126.
- Ghafoori, M., Cheraghi, M., Kiani Sadr, M., Lorestani, B. and Sobhanardakani, S. (2022). Magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29(23), 35012-35024. DOI. 10.1007/s11356-022-18725-x.
- Gomez-Hortiguera, L., Perez-Pariente, J., Garcia, R., Chebude, Y. and Diaz, I. (2013). Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Sep. Purif. Technol.*, 120, 224-229. DOI.10.1016/j.seppur.2013.10.006.
- Khalil, H. P. S. A., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A. and Akil, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization, *J. Biobase. Mater. Bioenergy*, 7, 708-714. DOI. 10.1166/jbmb.2013.
- Hajipour, F., Asad, S., Amoozegar, M. A., Javidparvar, A. A., Tang, J., Zhong, H. and Khajeh, K. (2021). Developing a fluorescent hybrid nanobiosensor based on quantum dots and azoreductase enzyme formethyl red monitoring. *Iran. Biomed. J.*, 25(1), 8-20. DOI. 10.29252/ibj.25.1.8.
- Hameed, B., Ahmad, A. and Aziz, N. (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chem. Eng. J.*, 133(1-3), 195-203. DOI.
- Janovs, P., Buchtova, H. and Ryznarova, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. *Water Res.*, 37(20), 4938-4944. DOI. 10.1016/j.watres.2003.08.011.
- Khodadadi, M., Mahvi, A. H., Vazieni, H., Khosravi, R., Dorri, H. and Saghi, M. H. (2015). Investigation of fluoride removal efficiency from aqueous solution by pistachio and almonds crust. *J. Environ. Health Eng.*, 2(3), 238-248. DOI: 10.18869/acadpub.jeh.2.3.238 [In Persian]
- Liu A., Ming J. and Ankumah R.O. (2005). Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. *Sci. Total Environ.*, 346(1-3), 112-120. DOI. 10.1016/j.scitotenv.2004.11.019.
- Liu, X-Y., Huang, M., Ma, H-L., Zhang, Z-Q., Gao, J-M., Zhu, Y-L., Han, X-J. and Guo, X-Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188-7196. DOI. 10.3390/molecules15107188.
- Mahvi, A. H., Kord Mostafapour, F. and Balarak, D. (2019). Adsorption of fluoride from aqueous solution by eucalyptus bark activated carbon: Thermodynamic analysis. *Fluoride*, 52(4), 562-568.
- Maleki, A. and Eslami, A. (2011). Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iran. J. Health Environ.*, 3(4), 439-450 [In Persian].
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y. (2010). Nickel (II) adsorption mechanism from aqueous solution by a new adsorbent—Waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Environ. Prog. Sustain. Eng.*, 29, 297-306. DOI.10.1002/ep.10412.
- Manoucheri-Tabar, H. and Ebrahimi, A. (2018). Comparison of efficiency for cadmium removal from aqueous solutions by using active carbon provided by oak fruit cap and its modification by magnetic nanoparticles. *J. Health Syst. Res.*, 14(3), 307-313. DOI. 10.22122/jhsr.v14i3.3197. [In Persian]



- Nizam, S., Singh, H., Indra, V. and Sen, S. (2022). High levels of fluoride in groundwater from Northern parts of Indo-Gangetic plains reveals detrimental fluorosis health risks. *Environ. Adv.*, 8, 100200. DOI. 10.1016/j.envadv.2022.100200.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P. (2002). Removal of dye from an artificial textile dye effluent by two agridues, corbon and barley husk. *Environ. Int.*, 28(1), 29-33. DOI. 10.1016/s0160-4120(01)00131-3.
- Takmil, F., Esmaili, H., Mousavi, M. and Hashemi, A. (2020). Nano-magnetically modified activated carbon prepared by oak shell for treatment of wastewater containing fluoride ion. *Adv. Powd. Technol.*, 31(8), 3236-3245. DOI. 10.1016/j.appt.2020.06.015.
- Talebzadeh, F., Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2016). CeO<sub>2</sub> nanoparticles supported on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb(II), Ni(II) and V(V) ions from petrochemical wastewater. *Desalin. Water Treat.*, 57(58), 28363-28377. DOI. 10.1080/19443994.2016.1188733.
- Vazquez-Guerrero, A., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Rutiaga-Quinones, J. G. and Cortes-Martinez, R. (2016). Fluoride removal by aluminum – modified pine sawdust; effect of competitive ions. *Ecol. Eng.*, 94, 365-379. DOI.10.1016/j.ecoleng.2016.05.070.
- Yadav, A. K., Abbassi, R., Gupt, A. and Dadashzadeh, M. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecol. Eng.*, 52, 211-218. DOI. 10.1016/j.ecoleng.2012.12.069.
- Yousefi, M., Ghoohani, M. and Mahvi, A. H. (2018). Health risk assessment to fluoride in drinking water of rural residents living in the Poldasht City, Northwest of Iran. *Ecotoxic. Environ. Saf.*, 148, 426-430. DOI. 10.1016/j.ecoenv.2017.10.057.
- Zandipak, R., Sobhanardakani, S. and Shirzadi, A. (2020). Synthesis and application of nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CTAB-SiO<sub>2</sub> as a novel adsorbent for removal of cyclophosphamide from water samples. *Separ. Sci. Technol.*, 55(3), 456-470. DOI.10.1080/01496395.2019.1566262.
- Zarei, S., Dehvari, M., Jamshidi, B. and Sadani, M. (2015). Investigation of isotherm and kinetic of nickel adsorption by acorn ashes from aqueous solutions. *J. Rafsanjan Univ. Med. Sci.*, 13(9), 897-908. [In Persian]
- Zarrabi, M., Noori Sepehr, M., Amrollahi, M. and Taghavi, M. (2015). Biosorption of fluoride by apple pulp from aqueous solution. *Koomedh*, 16(2), 213-219 [In Persian].

### How to cite this paper:

Ramezani, A., Lorestani, B., Sobhanardakani, S., Cheraghi, M. and Nourmoradi, H. (2022). Evaluation of fluoride removal efficiency from aqueous solutions using modified carbon of oak fruit: isotherm and kinetic studies. *Environ. Water Eng.*, 8(3), 551–563. DOI: 10.22034/JEWE.2021.313333.1667

