



سنتز و به کارگیری نانوکامپوزیت منیزیم فریت - کیتوسان برای حذف فلوراید از محلول

آبی با استفاده از بهینه‌سازی سطح - پاسخ

مسعود قنبریان^۱، طیبه طباطبایی^{۱*}، مرجان قنبریان^{۲*}

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر - گروه مهندسی محیط زیست - بوشهر - ایران.

۲- دانشگاه علوم پزشکی شاهرود - دانشکده بهداشت - شاهرود - ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۰۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۶

چکیده

مقدمه: وجود فلوراید مازاد در آب شرب باعث ایجاد انواع مختلفی از بیماری‌ها می‌گردد بنابراین حذف فلوراید از آب آشامیدنی برای حفظ سلامتی انسان ضروری است. از این رو این تحقیق به بررسی حذف فلوراید از آب به وسیله نانوکامپوزیت منیزیم فریت - کیتوسان می‌پردازد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق نمک‌های نیترات منیزیم و آهن برای سنتز منیزیم فریت به روش خود احتراقی به کار گرفته شدند. سپس نانوکامپوزیت فریت - کیتوسان با استفاده از آبی کلروهیدرین سنتز گردید. شناسایی ساختار جاذب به وسیله تکنیک‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی و عبوری، مغناطیس‌سنجی ارتعاشی، پراش اشعه ایکس و تجزیه و تحلیل عنصری انجام گرفت. شاخص‌های مؤثر در فرآیند جذب شامل pH ، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت فلوراید با روش شناسی سطح پاسخ و طراحی باکس - بنکن انجام پذیرفت. مطالعه ایزوترم در محدوده غلظتی ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد.

نتایج: مقدار بهینه شاخص‌های مؤثر یعنی pH ، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت فلوراید به ترتیب ۲/۸، ۴/۵ دقیقه، ۱۹ میلی‌گرم و ۲۸/۸۷ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. در شرایط بهینه، حداکثر درصد حذف فلوراید ۹۸/۱ درصد بوده است. نتایج مطالعه ایزوترم بیانگر آن است که فرآیند جذب از مدل لنگمویر با ظرفیت ۱۸۱/۱ میلی‌گرم فلوراید بر گرم جاذب پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانوهیبرید سنتز شده از پتانسیل خوبی به عنوان جاذب مغناطیسی ارزان به منظور انجام اصلاحات زیست محیطی و حذف آلاینده‌ها برخوردار است به طوری که می‌تواند برای حذف مؤثر فلوراید از محلول آبی به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: فلوراید، جذب سطحی، روش سطح - پاسخ، نانوکامپوزیت.

*نویسنده مسئول:

بوشهر، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر، تلفن: +۹۸۹۱۷۷۳۳۶۳۳۷، شماره: +۹۸۷۱۳۵۴۳۵۶۴۳، Email: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir

شاهرود، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، تلفن: +۹۸۹۱۷۱۳۳۱۳۷۷، شماره: +۹۸۲۳۳۳۳۹۵۰۰۸، Email: ghanbarian@shmu.ac.ir

ارجاع: قنبریان مسعود، طباطبایی طیبه، قنبریان مرجان. سنتز و به کارگیری نانوکامپوزیت منیزیم فریت - کیتوسان برای حذف فلوراید از محلول آبی با استفاده از بهینه‌سازی سطح - پاسخ. مجله دانش و تندرستی در علوم پایه پزشکی ۱۵:۱۳۹۹ (۴): ۲۸-۳۶.

مقدمه

فلوراید در بین عناصر جدول تناوبی دارای بیشترین الکترونگاتیوی است بنابراین دارای واکنش پذیری بالایی بوده و به صورت آنیون فلوراید و یا فلوراید آلی در طبیعت وجود دارد (۱). این عنصر به طور گسترده در آب های طبیعی و رسوبات معدنی یافت می شود. براساس قوانین سازمان بهداشت جهانی حد مجاز فلوراید در آب شرب ۱/۵ میلی گرم در لیتر است (۲). مقدار مازاد فلوراید می تواند باعث بروز بیماری هایی همچون راشیسیسم، اختلالات عصبی، سرطان و بیماری های دندان گردد. این ترکیب به عنوان یک ترکیب سمی تجزیه ناپذیر در نظر گرفته می شود که می تواند به راحتی از طریق آب وارد زنجیره غذایی شود (۳) بنابراین حذف فلوراید از آب برای حفظ سلامتی انسان ضروری می باشد.

تاکنون روش های متعددی برای حذف فلوراید توسعه یافته اند که مهمترین آنها عبارتند از الکترودیالیز، جذب، تعویض یون و فیلتراسیون. از بین روش های متداول در حذف فلوراید، جذب سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۴). این روش دارای مزایایی همانند آسانی عملکرد، طراحی ساده و دوستدار محیط زیست بودن است و صرفه اقتصادی نیز دارد. بر این اساس جاذب های متعددی مثل هیدروکسی آپاتیت، چارچوب های آلی فلزی و اکسیدهای فلزی برای حذف فلوراید به کار گرفته شده اند (۵ و ۶) علی رغم کارایی مناسب این ترکیبات در حذف فلوراید، این ترکیبات سینتیک جذب پایین دارند. اندازه کوچک فلوراید و الکترونگاتیوی بالای آن این عنصر را در دسته بازهای سخت قرار می دهد بنابراین تمایل بالایی برای واکنش با کاتیون های فلزی مثل آهن، کلسیم، منیزیم و ... از خود نشان می دهد (۷ و ۸). بنابراین از این دسته از ترکیبات می توان برای حذف فلوراید استفاده نمود. امروزه سنتز نانوکامپوزیت پلیمر- اکسیدهای معدنی بسیار مورد توجه می باشد زیرا خواص مکانیکی و فیزیکی پلیمر در حضور ترکیب معدنی بهبود می یابد. از بین ترکیبات پلیمری؛ کیتوسان به عنوان یک ترکیب پلیمری با منشأ طبیعی کاربردهای فراوانی یافته است. این ترکیب دارای گروه های هیدروکسی و آمین بوده و می تواند برای حذف ترکیبات آنیونی در pH های اسیدی به کار گرفته شود. استفاده مستقیم از کیتوسان به دلیل انحلال در محیط اسیدی با محدودیت همراه است (۹). ساخت کامپوزیت کیتوسان و اکسید فلزی یکی از راه های رفع این نقص می باشد. بر این اساس در این تحقیق نانوکامپوزیت پلیمری کیتوسان - منیزیم فریت سنتز گردید و برای حذف فلوراید از محلول آبی به کار گرفته شد. شاخص های مؤثر در حذف فلوراید با روش سطح- پاسخ و طراحی باکس- بنکن بهینه سازی شدند و مطالعه ایزوترم نیز انجام شد.

مواد و روش ها

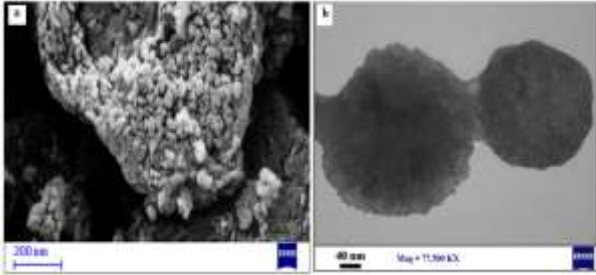
در این تحقیق کیتوسان، اپی کلروهیدرین، نیترات آهن، نیترات منیزیم، سدیم هیدروکسید و اتیلن گلیکول از شرکت مرک تهیه شد. تنظیم pH با محلول ۰/۱ مولار آمونیاک و هیدروکلریک اسید انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی به کمک دستگاه HITACHI S 4160 ثبت گردید. طیف های پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction (XRD) با دستگاه پراش سنج فلیپ مدل X'Pert MPD، خط تابشی $K\alpha$ مس و در طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر ثبت گردید. ثبت طیف پراش انرژی اشعه ایکس (Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) با دستگاه آکسفورد ED-2000 انجام گرفت. از یک دستگاه pH متر دیجیتال ساخت شرکت متروهم- سوئیس مدل ۶۹۲ جهت اندازه گیری pH استفاده گردید. از دستگاه جذب مرئی - فرابنفش لامبدا - ۲۵ برای بررسی طیف کمپلکس فلوراید استفاده شد. دستگاه Zeiss-EM10C و Lake Shore Model 7400 برای ثبت میکروسکوپی الکترونی عبوری (Scanning Electron Microscopy (SEM)، روشی (Transmission electron microscopy (TEM) و خاصیت مغناطیسی (vibrating-sample magnetometer (VSM) استفاده شد.

برای سنتز نانوذرات منیزیم فریت ۸ گرم نیترات آهن و ۲۶ گرم نیترات منیزیم به ظرف حاوی ۲۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. سپس در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد تحت فرآیند خوداحتراقی قرار گرفت و سپس در دمای ۴۰۰ درجه به مدت یک ساعت کلسینه شد. در ادامه ۰/۵ گرم نانوذرات منیزیم فریت به ۵۰ میلی لیتر محلول یک درصد کیتوسان اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. pH محلول با افزودن سود به ۱۲ رسانده شد. بعد از افزودن ۳ میلی لیتر اپی کلروهیدرین مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه تحت رفلکس حرارت داده شد. سپس نانوکامپوزیت به وسیله سانتریفیوژ با چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه جمع آوری و در دمای ۷۰ درجه خشک گردید.

به منظور بهینه سازی شاخص های مؤثر بر جذب فلوراید، روش سطح پاسخ با ۲۹ طراحی در یک مجموعه اجرا گردید. حجم محلول ها ۲۵ میلی لیتر و غلظت فلوراید ۵۰ میلی گرم بر لیتر بود و درصد حذف به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. بعد از افزودن ۱۵ میلی گرم جاذب و هم زدن به مدت ۱۱ دقیقه، جاذب به کمک آهنربا جمع آوری و غلظت فلوراید اندازه گیری شد. درصد حذف نیز از معادله زیر محاسبه گردید (۱۰):

$$\%R = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. شکل ۲ (b) تصویر TEM را نشان می‌دهد که ساختار تجمع‌یافته متشکل از نانو ذرات پوشیده شده از کیتوسان است.



شکل ۲- تصویر FESEM (a) و TEM (b) مربوط به نانوکامپوزیت

پس از انجام بهینه‌سازی شاخص‌های مدل بر اساس روش سطح-پاسخ، رابطه تجربی بین درصد تغییرات و مقدار متغیرها بر اساس معادله زیر به دست آمد:

$$\text{Removal} = +47.00 - 32.08A + 2.57B + 7.18C + 3.14D + 4.17 AB - 7.24AC - 3.73 AD - 0.93BC - 24.70BD - (3) 0.42CD - 3.87A^2 - 0.16B^2 - 9.23C^2 + 3.51D^2$$

بر اساس نتایج آنالیز واریانس در جدول ۱ اهمیت ضرایب از مقادیر P و F تعیین گردید. بر اساس مقادیر P شاخص‌های مستقل A و C بر جذب فلوراید مؤثر هستند. شکل 3a نشان می‌دهد که توافق خوبی بین مقادیر درصد حذف پیش‌بینی شده و تجربی وجود دارد. به طوری که انحراف استاندارد بین نتایج تجربی و تئوری برابر ۱۰/۹ است. مقدار R2 با مقدار معدل R2 همخوانی خوبی دارد. مقدار عددی دقت (نسبت سیگنال به نویز) برابر ۱۱/۵۵ بیانگر اهمیت مدل استفاده شده برای جذب فلوراید است.

در این معادله CO بیانگر غلظت اولیه و Ce (میلی گرم بر لیتر) بیانگر غلظت یون‌های باقیمانده در محلول است.

در این تحقیق شاخص‌های مؤثر بر جذب با استفاده از روش پاسخ سطح بهینه شد. این روش شامل مجموعه‌ای از شاخص‌های تجربی است که برای بهینه‌سازی متغیرها به منظور دستیابی به حداکثر پاسخ استفاده می‌شود. برای بهینه‌سازی شاخص‌ها از طراحی باکس بنکن و نرم‌افزار Design Expert-7 استفاده شد (۱۰ و ۱۱). شاخص‌های مورد بررسی شامل pH (A)، زمان (B)، مقدار جاذب (C) و غلظت فلوراید (D) می‌باشد و درصد حذف به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. بر اساس روش پاسخ سطح، معادله چند جمله‌ای برای پیش‌بینی مقدار پاسخ به عنوان تابعی از متغیرها به کار گرفته شد (۱۱ و ۱۲).

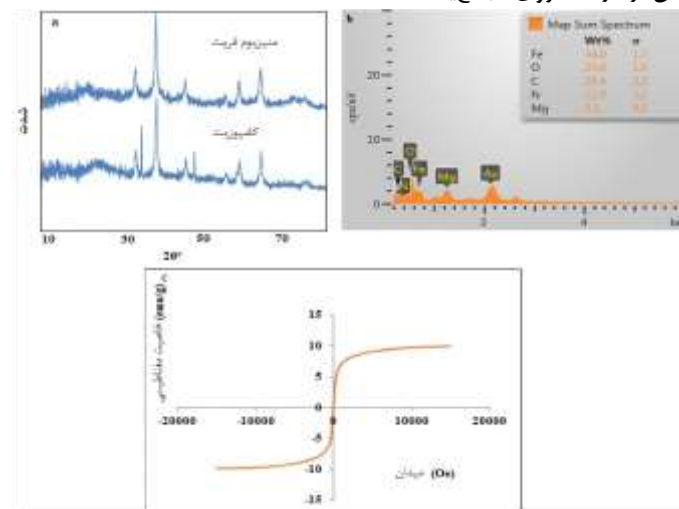
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i^2 X_j \quad (2)$$

در این معادله Y بیانگر پاسخ پیش‌بینی شده، X_i و X_j بیانگر متغیرها و β نیز بیانگر ثابت ضریب خطی است. آزمایش شامل ۲۹ طراحی، یک مجموعه و پنج نقطه مرکزی است. اعتبار معادله با تجزیه و تحلیل واریانس بررسی شد و پاسخ سطح سه بعدی برای تعیین نقاط بهینه و بررسی اثر متغیرها بر یکدیگر استفاده شد.

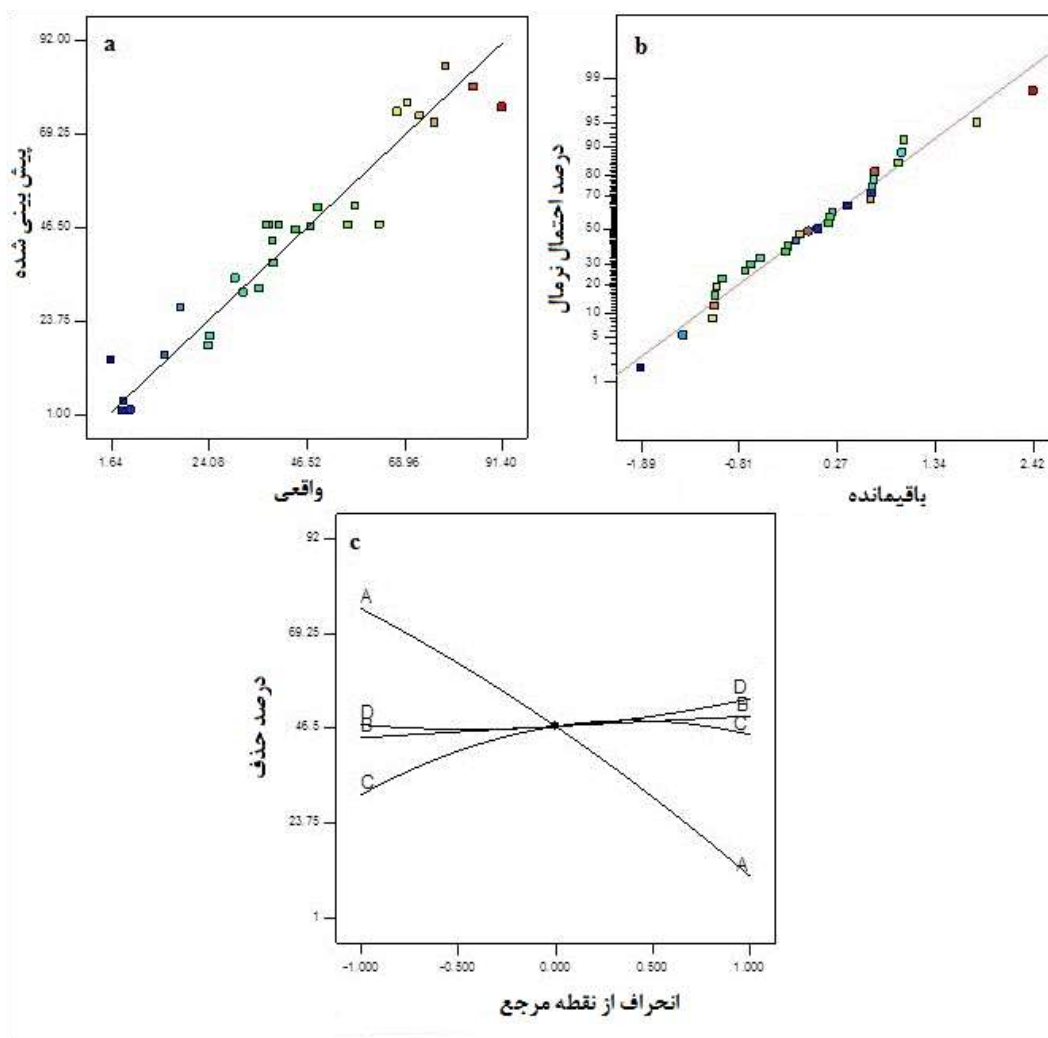
نتایج

طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکامپوزیت در شکل ۱a نشان داده شده است. نتایج مربوط به تجزیه و تحلیل عنصری در شکل ۱b آورده شده است. شکل ۱c چرخه مغناطیسی نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

شکل ۲ (a) تصویر میکروسکوپی الکترونی FESEM را به نمایش گذاشته است که ساختار خوشه‌ای متشکل از ذرات کروی تجمع‌یافته



شکل ۱- پراش اشعه ایکس (a)، داده‌های EDX (b) و نمودار خاصیت مغناطیسی (c) مربوط به نانوکامپوزیت

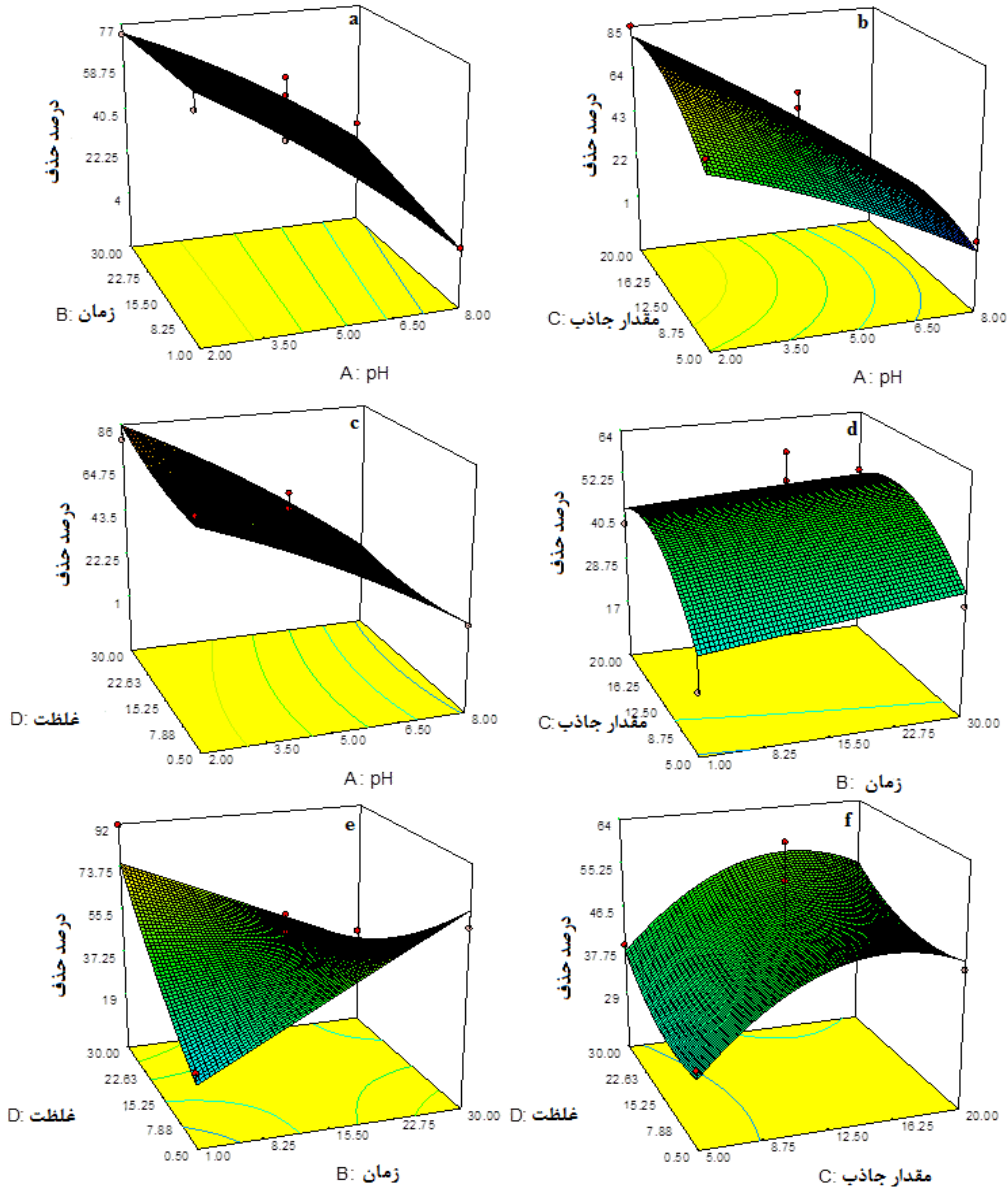


شکل ۳- نمودار نتایج پیش‌بینی شده بر حسب نتایج واقعی (a)، نمودار احتمال نرمال (b) و منحنی اختلال (c)

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F | P.V Prob>F |
|--------------|----------------|----|-------------|-----------|------------|
| Model | ۱۶۷۴۹/۸۱ | ۱۴ | ۱۱۹۶/۴۱ | ۱۱/۷۵ | <./۰۰۰۱ * |
| A-pH | ۱۲۳۴۶/۹۵ | ۱ | ۱۲۳۴۶/۹۵ | ۱۲۱/۲۳ | <./۰۰۰۱ |
| B-زمان | ۷۹/۱۶ | ۱ | ۷۹/۱۶ | ۰/۷۸ | ۰/۳۹۲۹ |
| C-مقدار جاذب | ۶۱۸/۲۰ | ۱ | ۶۱۸/۲۰ | ۶/۰۷ | ۰/۰۲۳۷ |
| D-غلظت | ۱۱۸/۳۸ | ۱ | ۱۱۸/۳۸ | ۱/۱۶ | ۰/۲۹۹۲ |
| AB | ۶۹/۴۷ | ۱ | ۶۹/۴۷ | ۰/۶۸ | ۰/۴۲۲۷ |
| AC | ۲۰۹/۹۶ | ۱ | ۲۰۹/۹۶ | ۳/۰۶ | ۰/۱۷۳۰ |
| AD | ۵۵/۳۷ | ۱ | ۵۵/۳۷ | ۰/۵۵ | ۰/۴۷۱۷ |
| BC | ۳/۴۸ | ۱ | ۳/۴۸ | ۰/۰۳۴ | ۰/۸۵۶۰ |
| BD | ۲۴۳۹/۳۷ | ۱ | ۲۴۳۹/۳۷ | ۲۳/۹۵ | ۰/۰۰۰۲ |
| CD | ۰/۶۹ | ۱ | ۰/۶۹ | ۶/۷۶E-۰۰۳ | ۰/۹۶۸۰ |
| A2 | ۹۷/۲۴ | ۱ | ۹۷/۲۴ | ۰/۹۵ | ۰/۳۴۵۱ |
| B2 | ۰/۱۷ | ۱ | ۰/۱۷ | ۱/۶۷E-۰۰۳ | ۰/۹۶۸۰ |

| | | | | | |
|-------------|----------|----|--------|------|-----------|
| C2 | ۵۵۲/۶۸ | ۱ | ۵۵۲/۶۸ | ۵/۴۳ | ۰/۰۳۵۳ |
| D2 | ۷۹/۸۸ | ۱ | ۷۹/۸۸ | ۰/۷۸ | ۰/۳۹۰۸ |
| Residual | ۱۴۲۵/۹۲ | ۱۴ | ۱۰۱/۸۵ | | |
| Lack of Fit | ۸۵۹/۲۳ | ۱۰ | ۵۸/۹۲ | ۰/۶۱ | ۰/۷۶۲۷ ** |
| Pure Error | ۵۶۶/۶۹ | ۴ | ۱۴۱/۶۷ | | |
| Cor Total | ۱۸۱۷۵/۷۳ | ۲۸ | | | |

* Significant ** Not-Significant



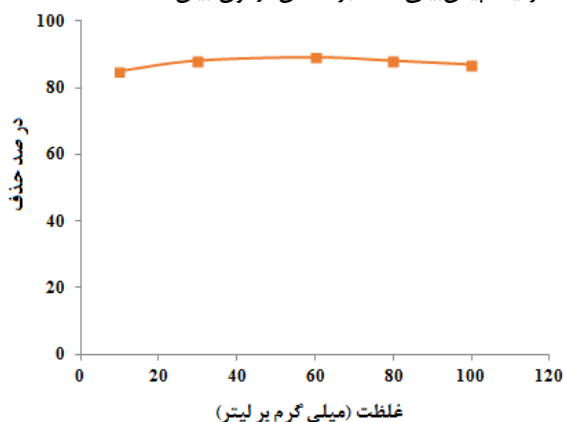
شکل ۴- منحنی سه بعدی شاخص‌های مؤثر بر حذف فلوراید

داده‌ها است. منحنی اختلال در شکل ۳c بیانگر اثرات هر کدام از شاخص‌ها بر درصد حذف می‌باشند.

اعتبار آنالیز واریانس با توزیع نرمال باقیمانده‌ها و براساس نمودار احتمال نرمال بررسی شد (۱۳). نتایج در نمودار ۳b بیانگر طبیعی بودن

بر اساس نتایج جدول ۲، ایزوترم لنگمویر و ایزوترم فروندلیچ هر دو درجه خطی بالایی دارند بر این اساس برای انتخاب بهترین مدل جذبی از آزمون مربع میانگین ریشه (RMSE) استفاده شد (۱۹).

در این معادله Q_{exp} برابر ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش و Q_c ظرفیت پیش‌بینی شده بر اساس آزمون بیان شده است.



شکل ۵- نمودار اندمان حذف فلوراید در غلظت‌های مختلف

بر اساس نتایج مربوطه منحنی سه بعدی رابطه pH با سه شاخص دیگر در شکل ۴، میانگین درصد حذف در محدوده pH=۲-۸ برابر با ۸۰-۲٪ می‌باشد و مؤید آن است که pH شاخص مؤثری است.

زمان تماس جاذب و فلوراید بین یک تا ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد و مقدار جاذب نیز بین پنج تا ۲۰ میلی‌گرم در نظر گرفته شد.

نتایج مربوطه راندمان حذف فلوراید در محدوده غلظتی ۱۰۰ - ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج راندمان حذف در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۸۵٪ است و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان به ۸۷٪ می‌رسد.

جذب فلوراید بر اساس مدل لنگمویر و فروندلیچ بررسی گردید. مدل لنگمویر به وسیله معادله خطی زیر قابل بیان است (۱۵، ۱۴):

$$(4) \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e(bQ_m)} + \frac{1}{Q_m}$$

در این معادله C_e بیانگر غلظت تعادلی جذب شونده در فاز مایع و Q_e (mg/g) غلظت جذب‌شونده در فاز جامد می‌باشد، b و Q_m ضرایب لنگمویر هستند که به ترتیب بیانگر ثابت تعادل و ظرفیت تک لایه برای جذب می‌باشند (۱۸-۱۶). معادله فروندلیچ نیز به صورت زیر بیان می‌شود. در این معادله K_f و n بیانگر ضرایب فروندلیچ هستند.

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

جدول ۲- داده‌های مربوطه ایزوترم لنگمویر و فروندلیچ برای جذب فلوراید

| | لنگمویر | | | | فروندلیچ | | | |
|----------|---------------------|---------------|-------|----------|--------------------------------------|-------|-----|------|
| | Q_{max} (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | RM SE | K_f (mg/g)(1/mg) ^{1/n} | R^2 | n | RMSE |
| MgFe2O4 | ۱۸۱/۸۱ | ۰/۰۴۲ | ۸۹ | ۵/۰۱ | ۷/۹۹ | ۰/۸۹ | ۹۱ | ۶/۲۱ |
| - CTS | | | | | | | | |

می‌گذارد. تصویر TEM نشان می‌دهد که ساختار تجمع‌یافته متشکل از نانوذرات پوشیده شده از کیتوسان است و نانوذرات در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند. به عبارت دیگر کیتوسان به عنوان پوشش باعث ایجاد ساختار هسته - پوسته می‌گردد.

بر اساس نتایج موجود در منحنی اختلال اثرات هر کدام از شاخص‌ها بر درصد حذف، انحنای زیاد در منحنی مربوطه pH نشان‌دهنده تأثیر بالای این شاخص بر راندمان جذب است. به علاوه منحنی مقدار جاذب انحنای کمی دارد و بیانگر تأثیر کم این شاخص بر فرآیند جذب است. با توجه به مؤثر بودن pH بیش از سایر شاخص‌ها در فرآیند جذب می‌توان نتیجه گرفت که جذب فلوراید از مکانیسم جاذبه الکتروستاتیک تبعیت می‌کند.

تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی آمین در ساختار جاذب و فلوراید نیز در فرآیند جذب نقش دارد (۱۴). بر اساس نتایج با افزایش زمان، راندمان جذب نیز افزایش می‌یابد. به علاوه میزان جذب در دقایق اولیه نیز بالاست که به علت بالا بودن مکان‌های فعال در

بحث

در طیف پراش اشعه ایکس، پراش سلول‌های مکعبی اکسید در ناحیه ۳۰/۳۶، ۳۵/۸۵، ۴۳/۶۳، ۵۳/۵۲، ۵۷/۴۸ و ۶۳/۳۲ درجه مربوطه صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) می‌باشند. به علاوه طیف به خوبی نشان‌دهنده ساختار کیتوسان است (۱۰) و پیک‌های مربوطه کیتوسان نیز در ناحیه ۲۳ و ۳۲ قابل مشاهده است. بر اساس نتایج تجزیه و تحلیل عنصری حضور عناصر سازنده کامپوزیت به خوبی در طیف مشخص می‌باشد. حضور نیتروژن، آهن، منیزیم، کربن و اکسیژن در طیف مؤید تشکیل کامپوزیت مغناطیسی است. نتایج مغناطیسیته نانوذرات نشان می‌دهد که مغناطیس اشباع برابر ۱۱ emu/g می‌باشد. مقدار باقیمانده برای نانوکامپوزیت برابر ۰/۳۶ می‌باشد و بیانگر سوپراپارامغناطیس بودن نانوذرات می‌باشد (۱۱)

تصویر میکروسکوپی الکترونی SEM نشان می‌دهد که کامپوزیت ساختار خوشه‌ای متشکل از ذرات کروی تجمع‌یافته را به نمایش

doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.159

3. Dong S, Wang Y. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal. *Water Research* 2016;88:852-60. doi:10.1016/j.watres.2015.11.013
4. Li L, Qi Z, Kexin M, Zipeng X. Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud. *Journal of Molecular Liquids* 2017;237:164-72. doi:10.1016/j.molliq.2017.04.097
5. Karmakar S, Dechnik J, Janiak Ch, De S. Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. *Journal of Hazardous Materials* 2016;303:10-20. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.030
6. Kuang L, Liu Y, Fu D, Zhao Y. FeOOH-graphene oxide nanocomposites for fluoride removal from water: Acetate mediated nano FeOOH growth and adsorption mechanism. *Journal of Colloid And Interface Science* 2017;490:259-69. doi:10.1016/j.jcis.2016.11.071
7. Dayananda D, Sarva VR, Prasad SV, Arunachalam J, Ghosh NN. Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemical Engineering Journal* 2014;248:430-9. doi:10.1016/j.cej.2014.03.064
8. Xu W, He Q, Zhang S, Zhang W. Adsorption of fluoride from aqueous solutions by polyacrylic acid modified with aluminium. *Polym Bull* 2018;75:1171-84. doi:10.1007/s00289-017-2082-3
9. Bansiwal A, Thakre D, Labhshetwar N, Meshram S, Rayalu S. Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads. *Colloids Surf B: Biointerfaces* 2009;74:216-24. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.07.021
10. Beyki MH, Bayat M, Miri S, Shemirani F, Alijani H. Synthesis, characterization, and silver adsorption property of magnetic cellulose xanthate from acidic solution: Prepared by one step and biogenic approach. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:14904-12. doi:10.1021/ie501989q
11. Yan H, Zhang J, You C, Song Z, Yu B, Shen Y. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 2009;113:46-52. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.06.036
12. Buntic A, Pavlovic M, Mihajlovski K, Randjelovic M, Rajic N, Antonovic D, et al. Removal of a cationic dye from aqueous solution by microwave activated clinoptilolite- Response surface methodology approach. *Water, Air, and Soil Pollution* 2014;225: 1816-29. doi:10.1007/s11270-013-1816-6
13. Khani R, Sobhani S, Beyki MH. Highly selective and efficient removal of lead with magnetic nano-adsorbent: Multivariate optimization, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 2016;466:198-205. doi:10.1016/j.jcis.2015.12.027
14. Pan B, Xing B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ Sci Technol* 2008;42:9005-13. doi:10.1021/es801777n
15. Tumin ND, Chuah AL, Zawani Z, Rashid SA. Adsorption of copper from aqueous solution by elais guineensis kernel activated carbon. *Journal of Engineering Science and Technology* 2008;3:180-9.
16. Goel NK, Kumar V, Misra N, Varshney L. Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water. *Carbohydrate Polymers* 2015;132:444-51. doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.054
17. Maneerung T, Liew J, Dai Y, Kawi S, Chong C, Wang CH. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour Technol* 2016;200:350-9. doi:10.1016/j.biortech.2015.10.047

دسترس برای جذب فلوراید می‌باشد. با اشغال سطوح فعال در زمان‌های اولیه، فرآیند جذب به سرعت انتقال گونه از محلول به سطح جذب وابسته خواهد بود. مقدار کم جذب می‌تواند باعث عدم جذب مؤثر شود از طرف دیگر غلظت بالای جذب نیز می‌تواند باعث همپوشانی بین سایت‌های فعال و کاهش راندمان گردد (۱۵).

بر اساس نتایج منحنی‌های سه بعدی رابطه مقدار جذب با سه متغیر دیگر، می‌توان مشاهده نمود که با افزایش مقدار جذب راندمان جذب به آرامی افزایش می‌یابد این اثر به دلیل افزایش مکان‌های فعال با افزایش مقدار جذب می‌باشد. به منظور ارزیابی صحت نقاط بهینه پیش‌بینی شده توسط مدل، سه آزمایش تکراری در شرایط بهینه (pH برابر ۲/۸، زمان ۴/۵ دقیقه، مقدار جذب ۱۹ میلی‌گرم و غلظت ۲۷ میلی‌گرم بر لیتر انجام گرفت. نتایج عملی راندمان حذف ۹۸٪ را نشان داد که نزدیکی مناسبی با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل (۹۹٪) دارد.

بر اساس نتایج مطالعه ایزوترمی، ایزوترم لنگمویر مقدار کوچک‌تری از RMSE را نشان می‌دهد بنابراین مدل لنگمویر فرآیند جذب را بهتر توصیف می‌نماید اما بر اساس نتایج، ایزوترم فروندلیچ درجه خطی بالایی دارد (۰/۹۸) بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جذب فلوراید بر روی سطح جذب از جذب تک لایه شیمیایی و به دنبال آن از جذب فیزیکی چند لایه تبعیت می‌کند.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از جاذب‌های پلیمری با منشأ طبیعی و زیست سازگار یک راهکار مناسب برای فرآیند تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها است بنابراین در این تحقیق نانوکامپوزیت مبتنی بر منیزیم فریت - کیتوسان مغناطیسی برای حذف فلوراید سنتز و استفاده شد. نتایج مربوط به بهینه‌سازی سطح پاسخ نشان می‌دهد که pH و مقدار جذب شاخص‌های مؤثر بر جذب هستند. جذب فلوراید نیاز به زمان کمی دارد و از مدل لنگمویر تبعیت می‌کند و ظرفیت جذب بالایی دارد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل رساله دکتری ثبت شده در دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوشهر (کد شناسایی ۱۴۶۴۸۱۸۶۱۳۴۶۷۹۱۱۶۲۳۰۶۹۹۸) و با همکاری دانشگاه علوم پزشکی شاهرود بوده و نویسندگان مقاله بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از این مراکز علمی به‌عمل می‌آورد.

References

1. Moghaddam VK, Yousefi M, Khosravi A, Yaseri M, Mahvi AH, Hadei M, et al. High concentration of fluoride can be increased risk of abortion. *Biol Trace Elem Res* 2018;185:262-5. doi:10.1007/s12011-018-1250-0
2. Zhang C, Li Y, Wang T, Jiang Y, Fok J. Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Applied Surface Science* 2017;425:272-81.

18. Sun X, Yang L, Li Q, Liu Z, Dong T, Liu H. Polyethylenimine-functionalized poly (vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2015;262:101-8. doi:10.1016/j.cej.2014.09.045

19. Saha P. Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water, Air, and Soil Pollution* 2010;213:287-99. doi:10.1007/s11270-010-0384-2



Synthesis and Employment of Magnesium Ferrite – Chitosan Nanocomposite for Fluoride Removal from Aqueous Solution with the Aid of Response Surface Optimization

Masoud Ghanbarian(Ph.D. Student)¹, Tayebeh Tabatabaie (Ph.D.)^{1*}, Marjan Ghanbarian (Ph.D.)^{2*}

1- Dept. of Environmental Engineering, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran.

2- School of Public Health, Shahrood University of Medical Sciences, Shahrood, Iran.

Received: 25 January 2021, Accepted: 14 February 2021

Abstract:

Introduction: Excess fluoride ions in drinking water cause several diseases so the defluoridation of drinking water for removing the excess fluoride is necessary for human health. Hence this work describes fluoride removal from water using MgFe₂O₄-chitosan nanocomposite.

Methods: In this work, a nitrate salt of Mg and Fe was used to synthesis MgFe₂O₄ through a combustion route. Then MgFe₂O₄ - chitosan nanocomposite was synthesized using epichlorohydrin as a linker. Characterization of the sorbent was performed with FESEM, TEM, VSM, EDX, and XRD techniques. Effective parameters on the adsorption process such as pH, contact time, adsorbent dosage, and fluoride concentration were optimized by response surface methodology (RSM) using Box - Behnken design (BBD). Isotherm study was studied at the fluoride concentration range of 10- 100 mg/L.

Results: The optimum value of pH, contact time, adsorbent dosage, and fluoride concentration was 2.8, 4.5 min, 19.0 mg, and 28.87 mg/L, respectively. At the optimum condition, the maximum removal efficiency was 98.1%. Results showed that the adsorption process followed the Langmuir model with a capacity of 181.1 mg/g.

Conclusion: The result of the present work showed that the nanohybrid has good potential as a cheap magnetic sorbent for environmental remediation purpose as can be used for effective removal of fluoride from water solution.

Keywords: Fluoride, Adsorption, Response surface method, Nanocomposite.

Conflict of Interest: No

*Corresponding author: T. Tabatabaie, Email: tabatabaie@iaubushehr.ac.ir, M. Ghanbarian, Email: ghanbarian@shmu.ac.ir

Citation: Ghanbarian M, Tabatabaie T, Ghanbarian M. Synthesis and employment of magnesium ferrite–chitosan nanocomposite for fluoride removal from aqueous solution with the aid of response surface optimization. Journal of Knowledge & Health in Basic Medical Sciences 2021;15(4):28-36.