دوماهنامه طبّ جنوب
پژوهشکده زیست-پزشکی خلیج فارس
دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر
سال نوزدهم، شماره ۴، صفحه ۶۶۱ - ۶۴۴ (مهر و آبان ۱۳۹۵)

Iran South Med J 2016;19(4): 644-661

استخراج و بهینه‌سازی کیتوزان از پوسته میگو: آماده‌سازی، بررسی خصوصیات و کاربرد آن در حذف فلوراید

علی آذری [۱و۲]، روشنک رضایی‌کلانتری [۲]، اعظم کرامتی [۲و۳*]، سمانه دهقان [۲]، بابک کاکاوندی [۴]، حسین بهرامی‌فر [۵]، محمد اسحاقی‌گرجی [۲]

[۱] مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
[۲] گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
[۳] مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
[۴] گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران
[۵] ایمنی پشتیبان خدمات پارس، شرکت پتروشیمی مهر، منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس، عسلویه، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۵/۷- پذیرش مقاله: ۹۴/۸/۵)

چکیده

زمینه: فلوراید در غلظت‌های کم ماده‌ای مفید برای سلامتی انسان‌ها می‌باشد. اما دریافت غلظت‌های بالای این ماده همراه با مشکلاتی همچون فلوروزیس و آلزایمر می‌باشد. جذب، روشی کارآمد در حذف این آلاینده به شمار می‌آید. هدف از این مطالعه استخراج و بهینه‌سازی کیتوزان به عنوان بیوجاذبی طبیعی در حذف فلوراید می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر نانوذرات مغناطیسی کیتوزان- اکسید آهن به روش هم ترسیبی آماده‌سازی شد و خصوصیات آن با استفاده از آنالیزهای **TEM**، **XRD**، **SEM** و **FT-IR** تعیین شد. در ادامه، تأثیر کیتوزان مغناطیسی شده به عنوان یک جاذب در حذف یون‌های فلوراید از محلول‌های آبی در سیستم بسته با توجه به پارامترهای مختلف مانند، زمان تماس، غلظت جاذب، غلظت اولیه فلوراید و دما بررسی شد. مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر و مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی داده‌های حاصل از آزمایشات استفاده شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که جذب فلوراید از مدل ایزوترم لانگمیر (R^2>۰/۹۸۲) و مدل سینتیکی شبه درجه دوم (R^2>۰/۹۳۱) پیروی کرده است. حداکثر ظرفیت جذب فلوراید در شرایط بهینه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱ گرم در لیتر جاذب و pH=۵، برابر با ۲۲/۷۵۶ میلی‌گرم بر گرم شد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی و مقادیر مثبت ΔH^0 نشان از اندوترمیک (گرماگیر)بودن این فرایند داشت.

نتیجه‌گیری: در مجموع می‌توان گزارش نمود که کیتوزان مغناطیسی به دلیل دارا بودن مزایایی چون جداسازی ساده و سریع از محلول و راندمان مناسب حذف، می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و مفید برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب به کار رود.

واژگان کلیدی: پوسته میگو، استخراج کیتین، کیتوزان مغناطیسی، جذب فلوراید، نانوذرات اکسید آهن

*تهران، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
E-mail: a.keramati2014@yahoo.com

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

مقدمه

افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیر زمینی ناشی از فعالیت‌های جوامع شهری و صنعتی، کیفیت آب‌های موجود را به شدت تحت تأثیر قرار داده است. یکی از پارامترهای مهم در تعیین کیفیت آب آشامیدنی غلظت فلوراید می‌باشد (۱).

فلوراید می‌تواند هم از منابع طبیعی و هم از منابع انسانی مثل صنایع تولید هیدروفلوریک، کودسازی، آبکاری فلزات، صنایع ساخت لوازم الکترونیکی و غیره. وارد منابع آبی شده و آنها را آلوده سازد (۲).

سازمان بهداشت حفاظت محیط زیست آمریکا و سازمان جهانی بهداشت حد بهینه غلظت فلوراید را در آب در محدوده ۱/۲–۰/۷ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است (۳ و ۴). باید به این نکته نیز توجه نمود که تماس با فلوراید از طریق آب آشامیدنی به درجه حرارت منطقه مورد مطالعه بستگی داشته و با آن رابطه عکس دارد، به عبارت دیگر هر چه درجه حرارت بالاتر باشد میزان فلوراید موجود در آب باید کمتر از ۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر باشد (۵). غلظت فلوراید در آب آشامیدنی در مقادیر کمتر از حد استاندارد سبب بروز پوسیدگی دندان شده (۱) و در مقادیر بالاتر از حد استاندارد، فلوروزیس دندانی و استخوانی را به همراه خواهد داشت (۳ و ۶). از سایر عوارض مصرف بالای فلوراید می‌توان به لکه‌دار شدن دندان‌ها، آسیب به غدد درون‌ریز، تیروئید و کبد، نرم شدن استخوان‌ها، استخوانی شدن تاندون‌ها و رباط‌ها، کاهش فضای داخلی بین مهره‌های ستون فقرات، ناباروری در زنان، آلزایمر و آسیب‌های مغزی اشاره کرد (۳ و ۷). با توجه به اثرات بهداشتی نامطلوب ناشی از ازدیاد فلوئور در آب، به خصوص آب‌های زیرزمینی و با توجه به اینکه اکثر شهرهای کشور از آب زیرزمینی استفاده می‌کنند لازم است جهت حذف فلوئور اضافی از آب تمهیداتی به کار رود (۱). تاکنون روش‌های زیادی نظیر ترسیب شیمیائی، جذب، تبادل یونی و فرایندهای غشائی نظیر نانو فیلتراسیون و روش‌های حذف فیزیکی (اسمز معکوس و الکترودیالیز)، الکتروکواگولاسیون (۳) و انعقاد و لخته‌سازی (۸) برای حذف فلوراید مورد بررسی قرار گرفته است. اما بسیاری از این روش‌ها به دلیل گرانی و پیچیدگی قابلیت کاربرد در کشورهای در حال توسعه و مناطق کم درآمد را ندارند (۱). در بین این روش‌ها، فرایند جذب، تکنیک قابل قبول و توسعه یافته‌ای است (۹). فرایند جذب به عنوان یک روش اقتصادی، متداول و کارامد در تولید آب با کیفیت بالا برای حذف مقادیر فلوراید مازاد از محیط‌های آبی به ویژه در کشورهای در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است (۱۰ و ۱۱). موفقیت این روش عمدتاً به قابلیت فرایند جذب در حذف فلوراید (ظرفیت جذب)و صرفه اقتصادی آن وابسته است (۱۰). در چند دهه اخیر دانه‌های کیتوزان به عنوان بیوجاذبی بسیار کارامد در حذف فلزات سنگینی مثل مس، سرب، کادمیوم، نیکل، کروم، آرسنیک و غیره، رادیونوکلوئیدهایی مثل کبالت و استرانسیوم و فلزات گران قیمتی مثل پالادیوم، پلاتینیوم، طلا و نقره و همچنین در حذف رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفته است (۱۴–۱۲). کیتوزان علاوه بر توانایی بالای جذب، ویژگی‌های مختلفی همچون قیمت بسیار مناسب و ارزان، فراوانی و دسترسی آسان، ایمنی بالا در هنگام استفاده، واکنش‌پذیری شیمیایی خوب و تطبیق‌پذیری فیزیکی و شیمیایی را داراست که ما را علاقه‌مند به ساخت و استفاده از این ماده به عنوان جاذب در حذف فلوراید نموده است (۱۲).

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

جاگتاپ (Jagtap) و همکاران در مطالعهٔ خود کارایی کیتوزان را در حذف فلوراید مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که حداکثر جذب فلوراید در pH معادل ۵/۷ و در زمان تماس ۲۰ دقیقه حاصل شد. آنها بیان نمودند که این بیوجاذب توانایی مناسبی در حذف فلوراید دارد و علت این موضوع را سطح فعال بالا مطرح کردند (۱۵).

پرابهو (Prabhu) و همکاران در سال ۲۰۱۴ جاذب بیوکامپوزیت کیتوزان بهینه شده با سیلیکاژل را برای حذف یون فلوراید مورد مطالعه قرار دادند که بر اساس نتایج حاصله حداکثر راندمان در pH=۴/۷ و پس از زمان ۳۰ دقیقه مشاهده گردید. آنها دریافتند که این جاذب می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و کارامد جهت حذف یون‌های فلوراید از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد (۲). همان‌گونه که ذکر شد کیتوزان بیوجاذبی مناسب در حذف آلاینده‌های مختلف از محیط‌های آبی می‌باشد ولی هنوز یک محدودیت اصلی که همان جداسازی دشواری این بیوجاذب پس از فرایند جذب است، باقی می‌ماند. بسیاری از مطالعات از روش‌های مانند سانتریفیوژ و فیلتراسیون به منظور جداسازی این جاذب استفاده کرده‌اند، بدون آنکه اتلاف هزینه و انرژی این روش‌ها را مورد توجه قرار دهند. در سال‌های اخیر فرایند مغناطیسی کردن این گونه از جاذب‌ها برای غلبه بر مشکل مذکور پیشنهاد شده است، به گونه‌ای که در مطالعات کاکاوندی و همکاران و آذری و همکاران به ترتیب از نانو ذرات اکسید آهن و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای القای خاصیت مغناطیسی به کربن فعال استفاده شد (۱۶ و ۱۷). به همین منظور در مطالعه حاضر برای تسهیل و تسریع در جداسازی کیتوزان بعد از فرایند جذب، از نانو ذرات اکسید آهن برای مغناطیسی کردن جاذب استفاده شد. بازیابی جذب و ایجاد پساب شفاف و بدون آلودگی ثانویه از دیگر مزایای جداسازی کیتوزان مغناطیسی توسط آهن‌ربای خارجی است. با نگرش به مطالعات انجام شده توسط سایر محققان و بررسی‌های صورت گرفته، هدف از این مطالعه به صورت خلاصه شامل مراحل زیر می‌باشد: ۱- سنتز و جداسازی کیتوزان از پوسته میگو، بهینه‌سازی آن با نانو ذرات اکسید آهن و بررسی مرفولوژی جاذب سنتز شده ۲- تعیین تأثیر پارامترهای مستقل مانند pH، زمان تماس، غلظت جاذب، غلظت آلاینده و دما در فرایند جذب فلوراید و یافتن شرایط بهینه جذب ۳- مدل‌سازی ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی فرایند جذب فلوراید.

مواد و روش‌ها

مواد و وسایل مورد نیاز

مواد مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: آمونیوم فروس سولفات ۶ آبه ($_2SO_4.6H_2O$)، کلرید آهن ۶ آبه ($FeSo_4.(NH_4)$)، سدیم فلوراید ($FeCl_3.6H_2O$)، اتانول (NaF)، اسید کلریدریک (C_2H_5OH)، سدیم هیدروکسید (HCl) و استون ($NaOH$). کلیه مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پوسته میگو از فروشگاه فروش مواد شیمیایی شمس واقع در شهر تهران تهیه شد. برای تعیین غلظت‌های باقی مانده فلوراید از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل CE ۷۴۰۰ (CECIL) استفاده شد. برای تنظیم pH، دمای محلول و سرعت همزن به ترتیب از pH متر مدل

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

(HACH-HQ-USA) و شیکر انکوباتور استفاده شد.

تهیه و بررسی ویژگی‌های کیتوزان مغناطیسی شده

ابتدا پوسته‌های میگو با آب شسته شد و در آون ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. در گام بعدی به منظور به‌دست آوردن جاذبی یکنواخت و هموژن، پوسته میگوی خشک شده، آسیاب گردید و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد. استخراج کیتین از پوسته میگو بر طبق روش یونس (Younes) و همکاران بر اساس مراحل زیر انجام شد (۱۸): در ابتدا پوسته میگو در محلول سود ۱ نرمال در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. پس از طی شدن زمان مذکور، پوسته میگو از محلول سود جداسازی شد و با آب مقطر تا pH خنثی شستشو داده شد. در ادامه به منظور جداسازی مواد معدنی از پوسته میگو، پوسته‌های آماده شده از مرحله قبل در محلول اسید کلریدریک ۱/۴ نرمال به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. پس از سپری کردن مراحل فوق شاهد تولید ماده ژلاتینی زرد رنگی بودیم که کیتین خام نامیده می‌شود. در مرحله بعدی عملیات رنگ‌بری از کیتین خام به منظور تولید کیتینی شفاف و سفید صورت گرفت. برای انجام این عمل، کیتین خام به دفعات با استون شستشو گردید. برای استخراج کیتوزان از کیتین از عملیات داستیلاسیون استفاده شد. برای این منظور کیتین حاصل از مرحله قبل در محلول سود غلیظ (۶۰ درصد) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت قرار داده شد و بعد از صاف سازی، مواد باقی مانده بر روی صافی با آب مقطر تا دستیابی به pH خنثی شستشو گردید. در نهایت ماده به‌دست آمده (کیتوزان) در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت خشک گردید.

به منظور القای خاصیت مغناطیسی به کیتوزان سنتز شده، با کمی تغییرات از روش رضایی کلانتری و همکاران بر اساس مراحل زیر استفاده شد (۱۹):

در ابتدا ۱۳/۶ گرم $FeCl_3.6H_2O$ را در ۸۶/۴ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده تا ۰/۵۷۹ مول بر لیتر محلول Fe^{3+} به‌دست آید. جهت ساختن محلول ۰/۲۸۳ مول بر لیتر از Fe^{2+}، ۱۰ گرم $6H_2O$. $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$ به ۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. محلول‌های فوق را با یکدیگر مخلوط نموده و محلول هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد را به آنها اضافه نمودیم. اضافه کردن هیدروکسید سدیم را تا زمانی ادامه دادیم که نسبت مولی Fe^3/Fe^{2+}=۳/۲ حفظ و pH به ۹ نزدیک شود. پس از سپری شدن مراحل فوق سوسپانسیون کلوئیدی سیاه رنگی حاصل شد که پس از شستشو توسط آب دو بار تقطیر در هوای آزاد خشک گردید. کیتوزان مغناطیسی شده سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کلسینه (Calcined) شود. در نهایت ذرات جامد به‌دست آمده آسیاب و با استفاده از الک ۰/۱۵ میلی‌متری غربال شد. مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه کیتوزان مغناطیسی شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)[1] مدل (Hitachi:S 4160) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)[2] مدل (PHILIPS ،EM ۲۰۸) بررسی شد. در نهایت نیز به منظور تعیین ساختار کریستالی جاذب و نیز گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب

[1] Scaning Electron Microscopy
[2] Transmission Electron Microscopy

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس XRD[3] مدل (NOVA۲۰۰۰، Quantachrome) و FTIR[4] (FTS-165 ،BIO-RAD ،USA) استفاده گردید.

روش اجرای مطالعه

تعیین شرایط بهینه جذب فلوراید

به منظور بررسی تأثیر pH بر روی راندمان جذب، محلول فلوراید با غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر و جاذب (کیتوزان مغناطیسی شده) با غلظت ۲ گرم بر لیتر مورد استفاده قرار گرفت. قبل از انجام آزمایش، pH با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال به ترتیب بر روی مقادیر ۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم گردید. محلول‌ها بر روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و به مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شدند. پس از زمان مذکور جاذب به وسیله آهن‌ربای خارجی جدا شده و غلظت فلوراید باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری سنجش شد. پس از تعیین pH بهینه، زمان تماس بهینه نیز در غلظت‌های مختلف فلوراید و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر در زمان‌های ۰ تا ۶۰ دقیقه تعیین شد. در ادامه با استفاده از pH و زمان تماس بهینه، تأثیر دو فاکتور غلظت‌های اولیه فلوراید در ۵ سطح (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) و غلظت‌های مختلف جاذب در محدوده ۰ تا ۲ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی مراحل فوق دور همزن بر روی ۲۰۰rpm تنظیم شد.

تعیین ایزوترم جذب

ایزوترم، تعیین کننده رابطه بین میزان ماده جذب شونده و میزان جاذب بوده یا به عبارتی بیان کننده ظرفیت جذب جاذب می‌باشد. دو نوع از متداول‌ترین ایزوترم‌های مورد استفاده در مطالعات پیشین، ایزوترم‌های لانگمیر (Langmuir) و فرندلیچ (Freundlich) می‌باشند که در اینجا برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب فلوراید مورد استفاده قرار گرفتند.

مدل ایزوترم فرندلیچ

معادله زیر نشان دهنده معادله فرندلیچ می باشد:

$$q = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

شکل خطی این ایزوترم از طریق معادله زیر نشان داده می‌شود:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n}\log C_e$$

در فرمول فوق: q_e= مقدار فلوراید جذب شده بر واحد وزن جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_e= غلظت فلوراید در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، n و K_F= ثابت فروندلیچ می‌باشد. لازم به توضیح است که مقادیر K_F و n به ترتیب از شیب و نقطه عرض از مبدأ نمودار $\log q_e$ در برابر C_e محاسبه می‌گردد.

مدل ایزوترم لانگمیر

می‌تواند به شکل زیر نشان داده شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^o b} + \frac{C_e}{Q^o}$$

در اینجا: Q^0= مقدار جذب شده بر روی جاذب بوده (میلی‌گرم بر گرم) که حداکثر میزان ظرفیت جذب جاذب را نشان می‌دهد. b نیز ثابت ایزوترم لانگمیر (L/mg) است که به انرژی جذب وابسته

[3] X-ray Diffraction
[4] Fourier Transformed Infrared Spectrometer

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]
[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

بوده و از شیب و نقطه تقاطع نمودار C_e/q_e در برابر C_e محاسبه می‌گردد.

سینتیک جذب

معادلات سینتیک سرعت واکنش و عوامل مؤثر بر آن را مورد مطالعه قرار می‌دهند. در این مطالعه از سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو برای بررسی فرایند جذب استفاده شد. معادله خطی سینتیک‌های مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده است:

جدول ۱) معادله خطی سینتیک‌های مورد بررسی در مطالعه حاضر

مدل‌ها	فرمول‌های خطی	پارامترها
شبه درجه یک	$1n(q_e-q_t)=1nq_e-k$	q_t: مقدار کروم جذب شده در سطح جاذب در زمان t (mg/g) T:زمان (min) k_1:ثابت سرعت (1/min)
شبه درجه دو	$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 q_e^2}+\frac{1}{q_e}t$	K_2:ثابت سرعت (g/ mg. min)

ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی ترمودینامیک جذب فلوراید، تعیین پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH^o)، آنتروپی استاندارد (ΔS^o) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^o) امری مهم می‌باشد. نحوه محاسبه پارامترهای تأثیرگذار در ترمودینامیک در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲) بررسی ترمودینامیک جذب فلوراید تعیین پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH^o)، آنتروپی استاندارد (ΔS^o) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^o) در مطالعه حاضر

مدل‌ها	فرمول‌ها	پارامترها
ترمودینامیک	$K_c=\frac{q_e}{C_e}$	Kc: ضریب توزیع (L/g) qe: مقدار فلوراید جذب شده در حالت تعادل (mg/g) Ce: غلظت تعادلی فلوراید (mg/L)
	$\Delta G=-RT(1n\ Kc)$	R: ثابت جهانی گاز ۸/۳۱۴ (J/Mol. K) ΔG: انرژی آزاد گیبس (KJmol−1) T: دمای محلول (K°)
	$\Delta G=\Delta H0-T\ \Delta S\ 0$	ΔH(KJmol−1): آنتالپی استاندارد

روش سنجش فلوراید

محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فلوراید با انحلال ۲/۲۱ گرم از فلوراید سدیم (NaF) در آب مقطر تهیه و سایر غلظت‌های مورد بررسی از رقیق‌سازی محلول استوک حاصل شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون (Standard Curve) رقت‌های مختلفی از فلوراید با استفاده از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید. بعد از اضافه کردن معرف فلوراید (SPANDS)، جذب محلول‌های استاندارد توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۸۰ نانومتر قرائت گردید. سپس منحنی استاندارد بر اساس جذب‌های خوانده شده برای غلظت‌های معلوم با استفاده از نرم‌افزار Exell رسم شد و غلظت‌های مجهول با استفاده منحنی حاصل به‌دست آمد. برای به‌دست آمدن دقت بالاتر تمامی اندازه‌گیری‌ها با ۲ بار تکرار نجام شد.

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

تعیین نقطه بار صفر جاذب ((pHzpc) pH-point of zero charge)

به منظور تعیین pH نقطه بار صفر، از محلول کلرید سدیم بسیار رقیق (۰/۰۰۰۵ مولار) به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت در ۶ ارلن ۲۰۰ میلی‌لیتری با مقادیر متفاوت pH در رنج ۲ تا ۱۲ اضافه شد. سپس به هر ظرف ۰/۵ گرم از جاذب اضافه شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت از اختلاط محلول‌ها بر روی شیکر با دور ثابت ۲۰۰ rpm، pH نهایی محلول‌ها در دمای محیط اندازه‌گیری شد. مقادیر pH اولیه در مقابل pH نهایی ترسیم شد و نقطه تلاقی این دو منحنی به عنوان نقطه صفر بار جاذب گزارش شد (۱۳ و ۱۷).

یافته‌ها

ویژگی‌های جاذب

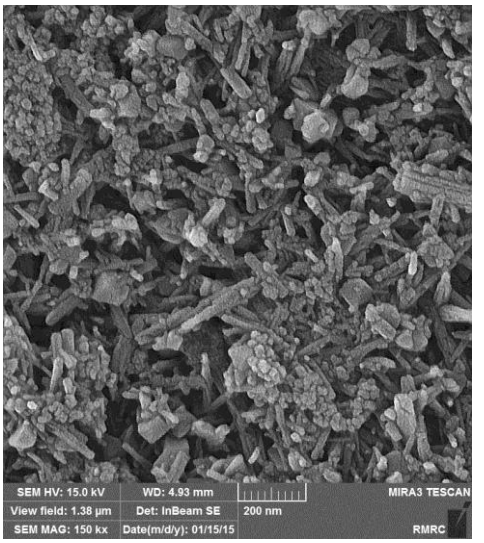
در شکل ۱- (الف) تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای کیتوزان استخراج شده از پوسته میگو در ۱۵keV نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است سطح جاذب سنتز شده دارای تخلخل قابل ملاحظه‌ای می‌باشد که این امر می‌تواند سطح تماس جاذب را با آلاینده افزایش دهد و تأثیر مثبتی بر افزایش راندمان جذب داشته باشد. در شکل ۱- (ب) مرفولوژی سطحی کیتوزان مغناطیسی شده قابل مشاهده است. در این شکل، جاذب سنتز شده با سطحی نامنظم و تخلخلی مناسب قابل رؤیت است. ذرات سفید و براق در شکل ۱- (ب) نشان دهندهٔ ذرات اکسید آهن در سطح کیتوزان می‌باشند. در شکل ۱- (ج) پراش اشعه ایکس برای کیتوزان و کیتوزان مغناطیسی شده در محدوده زاویه $^{\circ}$۹۰ تا $^{\circ}$۱۰=۲θ با استفاده از تابش Cu kα در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. پیک ایجاد شده در زاویه $^{\circ}$۲۳/۲ مربوط به کیتوزان بوده که در نوع مغناطیسی هم این پیک در زاویه مذکور دیده می‌شود. پیک ایجاد شده در زوایای ۳۵/۴ و ۶۴/۳ درجه بر اساس پروتکل استاندارد PDF JCPDS card No. 19-0629 حضور ذرات اکسید آهن را در ساختار کیتوزان تأیید می‌کند، لذا این آنالیز نشان می‌دهد که به طور موفقیت‌آمیزی نانو ذرات اکسیدآهن سنتز و بر روی کیتوزان نشانده شده است. در شکل ۱- (د) اندازه و شکل نانو ذرات فلزی Fe_3O_4 نشان‌دهنده شده بر بر روی کیتوزان به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) در ۱۰۰KeV مطالعه شد. در این تصاویر مشاهده شد که نانو ذرات اکسید آهن دارای ساختاری چند ضلعی (Polygon) بوده و به شکل غیر یکنواخت و در هم تنیده در سطح و بخش‌های داخلی کیتوزان قرار گرفته بودند. میانگین اندازه ذرات در این آنالیز محدوده‌ای مابین ۵۰-۱۰ نانومتر را در بر گرفته بود که این اندازه کوچک و فاصله کم بین نانو ذرات می‌تواند کمک شایانی به افزایش میزان جذب فلوراید نماید.به منظور تأیید تشکیل نانو ذرات اکسید آهن در ساختار جاذب مورد مطالعه از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۲ نشان دهنده آنالیز FTIR برای کیتوزان مغناطیسی می‌باشد.

گروه‌های عاملی مربوط به پیک‌های ایجاد شده در محدوده ۱- Cm ۴۰۰۰-۴۰۰ به صورت خلاصه در جدول ۳ لیست شده است. جدول زیر مؤید حضور

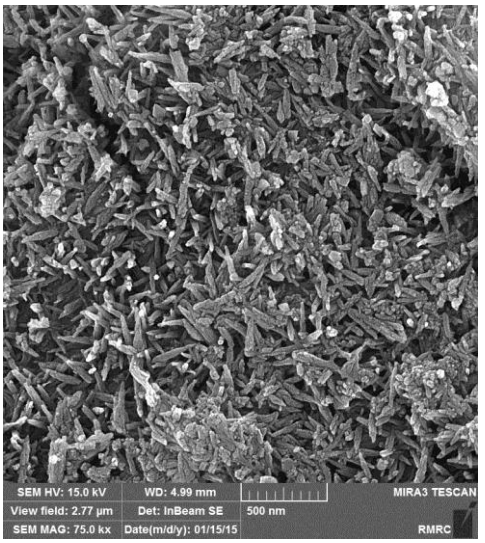
[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

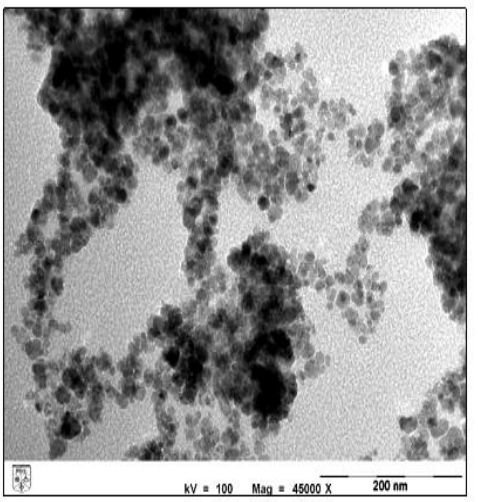
آهن در ساختار جاذب سنتز شده است (پیک ایجاد شده در CM-1577)



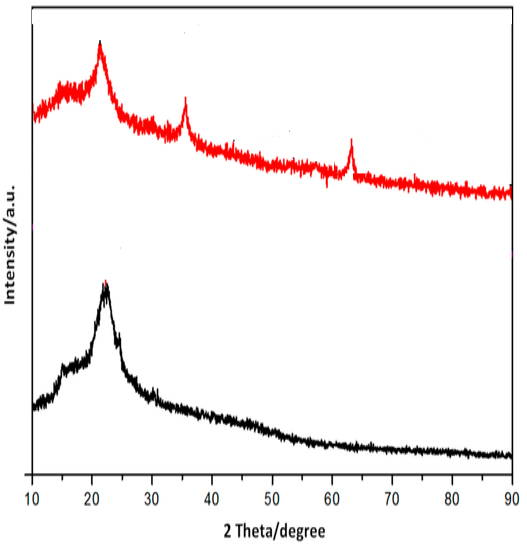
(الف)



(ب)



(ج)

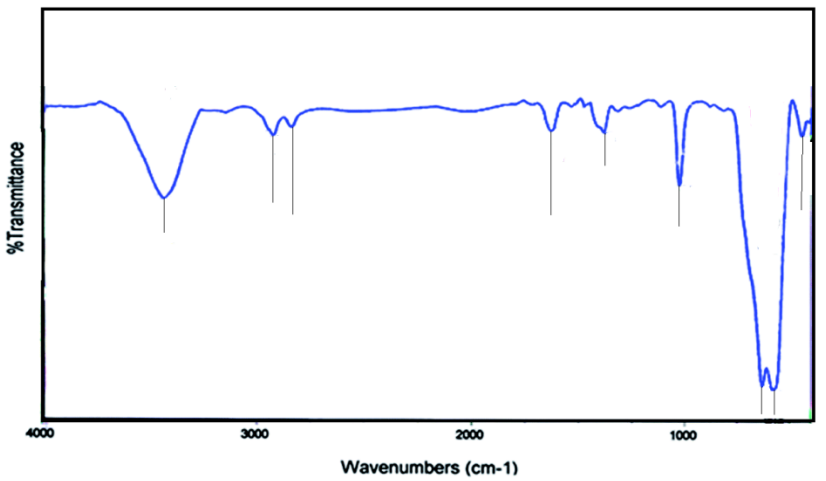


(د)

شکل ۱) الف) آنالیز SEM برای کیتوزان استخراج شده از پوسته میگو در ۱۵ keV، ب) نمایش مرفولوژی سطحی کیتوزان مغناطیسی شده، ج) پراش اشعه ایکس برای کیتوزان و کیتوزان مغناطیسی شده در محدوده زاویه ۹۰° تا ۲θ=۱۰° با استفاده از تابش Cu kα در دمای 25^{oC} و د) اندازه و شکل نانو ذرات فلزی Fe_3O_4 نشانده شده بر روی کیتوزان به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی(TEM) در ۱۰۰KeV.

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]



شکل ۲) آنالیز FTIR برای کیتوزان مغناطیسی

جدول ۳) گروه‌های عاملی مربوط به پیک‌های ایجاد شده در محدوده Cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ برای کیتوزان مغناطیسی شده

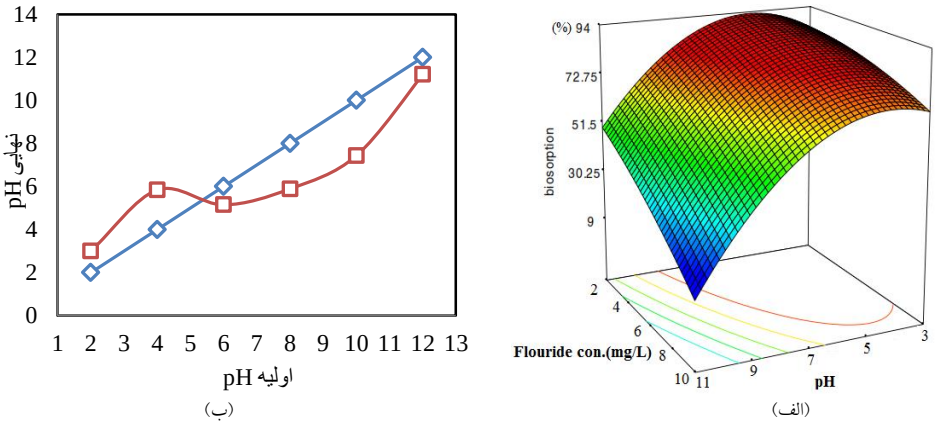
ارتعاشات (CM-1) / جاذب	باند کششی اکسیژن- هیدروژن و ازت - هیدروژن	باند کششی کربن- هیدروژن	باند کششی کرین = اکسیژن	باند کششی کربن- اکسیژن و کربن- ازت	باند کششی آهن- اکسیژن
MCS	۳۴۱۱	۲۹۲۹	۱۶۲۹-۱۳۹۷	۱۰۲۴	۵۷۷

تعیین pH و غلظت بهینه حذف فلوراید با استفاده از کیتوزان مغناطیسی شده

در شکل ۳- الف تأثیر pH در محدوده ۲ تا ۱۱، بر راندمان جذب فلوراید توسط کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی شده در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۲ به ۱۱کارایی فرایند جذب کاهش یافت. حداکثر راندمان جذب فلوراید توسط کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی شده در pH برابر ۵ به‌دست آمد. بنابراین در تمامی مطالعات pH در سطح ۵ حفظ گردید. همچنین بر اساس شکل مذکور می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان فلوراید با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، درصد حذف دچار کاهش قابل ملاحظه‌ای شده است، به نحوی که بیشترین راندمان حذف در کمترین غلظت و بیشترین ظرفیت جذب در بالاترین غلظت مشاهده شد. در مطالعه حاضر pH نقطه بار صفر (pHzpc) برابر ۵/۵۶ به‌دست آمد (شکل ۳- ب).

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

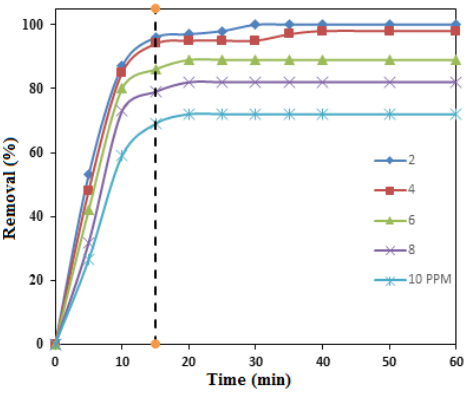
[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]



شکل ۳) (الف) اثر pH بر روی درصد حذف فلوراید (غلظت جاذب ۲ گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، دمای محیط)و (ب) pH نقطه بار صفر (pHzpc)

زمان تماس بهینه جذب فلوراید

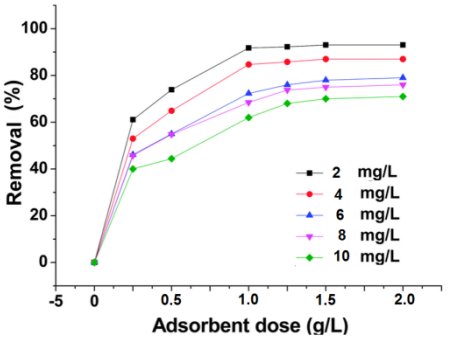
شکل ۴، نتایج تعیین زمان بهینه جذب فلوراید را در pH بهینه و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به‌دست آمده با افزایش زمان تماس تا ۱۵ دقیقه میزان جذب افزایش یافته و بعد از آن روند تغییرات به صورت تقریباً ثابت باقی مانده است، به طوری که از زمان شروع واکنش تا زمان ۱۵ دقیقه راندمان از صفر به ۹۷ درصد افزایش یافته و سپس به صورت تدریجی ثابت باقی مانده است. بنابراین زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل تعیین گردید و برای مطالعات بعدی جذب ثابت در نظر گرفته شد.



شکل ۴) اثر زمان تماس بر حذف فلوراید (pH برابر ۵، غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر و دمای محیط)

غلظت بهینه جاذب برای حذف فلوراید

نتایج تعیین غلظت بهینه جاذب در محدوده ۲–۰ گرم بر لیتر بر روی بازدهی جذب فلوراید تحت شرایط بهینه (pH و زمان تماس)در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت جاذب از ۰ به ۲ گرم بر لیتر، راندمان فرایند جذب در غلظت‌های ۲ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب تا مقادیر ۹۹/۱ درصد و ۷۳/۸ درصد افزایش یافته است. این در حالی است که بیشترین راندمان حذف فلوراید در pH و زمان تماس بهینه، در غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر به دست آمده بود و در ادامه با افزایش غلظت جاذب، شاهد افزایش چشمگیری در راندمان نبوده‌ایم. بنابراین در مراحل بعدی مطالعه، غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، ثابت در نظر گرفته شد.

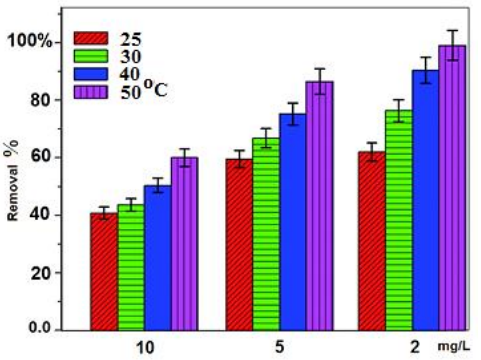


شکل ۵) اثر غلظت جاذب بر درصد حذف فلوراید (pH برابر ۵، زمان تماس ۱۵دقیقه و دمای محیط)

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]
[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

بازده جذب غلظت‌های مختلف فلوراید در دماهای مختلف

تأثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فلوراید در شرایط بهینه شده و غلظت‌های ۲، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آمده مشاهده گردید که با افزایش دما، راندمان جذب به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است، به طوری که با افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب در غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر از ۶۲ به حدود ۱۰۰ درصد افزایش یافته است (شکل ۶).



شکل ۶) اثر دما بر درصد حذف فلوراید (pH برابر ۵، زمان ۱۵ دقیقه و غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر)

ایزوترم جذب

در جدول ۴، نتایج مربوط به ایزوترم تعادلی جذب فلوراید در غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر و شرایط بهینه ارایه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌گردد که فرایند جذب با ضریب رگرسیون ۰/۹۸۲ از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده و حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای این مدل برابر با ۲۱/۸۷۱میلی‌گرم بر گرم بوده است.

جدول ۴) مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی فرآیند جذب فلوراید در شرایط بهینه

مدل ایزوترم	دما (کلوین)	
	۲۹۸	۳۰۳
لانگمویر		
qm (میلی‌گرم/ گرم)	۲۱/۸۷۱	۲۲/۷۵۶
KL (لیتر/ میلی‌گرم)	۱۹/۱	۱/۰۲
ضریب همبستگی	۰/۹۸۲	۰/۹۹۱
فروندلیچ		
K_F	۱۳/۸۳	۳/۶۴۷
n	۱/۸۳۹	۱/۰۱
ضریب همبستگی	۰/۹۱۹	۰/۹۲۳

سینیتیک جذب

در جدول ۴، مقادیر پارامترهای سینیتیکی فرایند جذب فلوراید توسط کیتوزان مغناطیسی شده نمایش داده شده است. نتایج بررسی معادلات سینیتیکی نشان داد که فرایند جذب فلوراید توسط کیتوزان بهینه شده از سینتیک شبه درجه دو پیروی کرده است و ظرفیت جذب محاسباتی (qecal) در غلظت ۶ میلی‌گرم در لیتر فلوراید بر اساس این مدل سینتیکی برابر با ۹۳/۱۹ میلی‌گرم بر گرم بوده که به مقدار ظرفیت جذب تجربی (qeexp) در مطالعه حاضر (۲۱/۶۵ میلی‌گرم بر گرم) بسیار نزدیک می‌باشد.

جدول ۵) پارامترهای سینتیکی جذب فلوراید در شرایط بهینه و غلظت‌های مختلف

غلظت آلاینده (میلی‌گرم/ گرم)	qe,exp	مدل سینتیکی					
		شبه درجه یک			شبه درجه دو		
		qe,cal (میلی‌گرم/ گرم)	K_1 (معکوس دقیقه)	R^2	qe,cal (میلی‌گرم/ گرم)	k_2 (میلی گرم/ گرم)	R^2
۲	۱۳/۲۱	۴/۲۳	۰/۰۳۳	۰/۷۶۳	۱۱/۴۱	۰/۰۴۶	۰/۹۳۱
۴	۱۷/۹۸	۷/۴۷	۰/۰۲۹	۰/۴۲۸	۱۶/۳۳	۰/۰۶۲	۰/۹۳۳
۶	۲۱/۶۵	۱۲/۹۸	۰/۰۷۸	۰/۸۳۲	۱۹/۹۳	۰/۰۷۱	۰/۹۸۴
۸	۲۹/۸۷	۲۶/۶۷	۰/۱۲۳	۰/۸۹۴	۳۸/۴۹	۰/۰۸۹	۰/۹۹۵

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

ترمودینامیک جذب فلوراید

جدول ۵، بیانگر مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی واکنش جذب فلوراید بر روی کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی شده می‌باشد. بر اساس جدول مذکور مقادیر مربوط به پارامترهای ΔHo و ΔSo هر دو مثبت و مقادیر به دست آمده برای ΔGo، منفی حاصل گردید.

جدول ۶) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب فلوراید در شرایط بهینه

دما (درجه سانتی‌گراد)	lnkc	انرژی گیپس (کیلوژول/ مول)	آنتالپی (کیلوژول/ مول)	آنتروپی (کیلوژول/ مول. کلوین)
۲۵	۰/۱۳۰	-۰/۲۹۷	۶۳/۲۱	۰/۲۶۳
۳۰	۰/۴۶	-۱/۴۱۱		
۳۵	۰/۶۳	-۱/۸۷۲		
۴۰	۱/۰۱	-۲/۸۵۹		

بحث

pH محیط یکی از پارامترهای مهم بر جذب یون‌های مختلف می‌باشد که با ایجاد تغییر در بار آلاینده و گروه عاملی متصل به جایگاه‌های فعال بر خصوصیت جاذب و ماده جذب شونده تأثیر می‌گذارد. در pHهای پایین یعنی محیط‌های اسیدی تعداد پروتون‌ها (یون‌های H^+) افزایش یافته و با نشستن بر روی سطح جاذب، قدرت جذب و همچنین نیروی الکترواستاتیکی ایجاد شده بین جاذب و ماده جذب شونده را بالا می‌برد. در محیط‌های بازی به‌علت حضور بیشتر یون‌های هیدروکسید (OH^-)، بار منفی به سطح جاذب القا شده و این بار منفی باعث دفع یون‌های فلوراید و در نتیجه کاهش قدرت جذب می‌شود (۱۲). در ادامه برای درک بیشتر موضوع، pHzpc که از عوامل مهم و تأثیرگذار بر روی بار جاذب می‌باشد و ارتباط معنی‌داری با pH محلول دارد، بررسی شد. بر این اساس هنگامی که pH از pHzpc کوچک‌تر باشد بار سطحی کیتوزان مغناطیسی شده مثبت شده و زمانی که pH بزرگ‌تر از pHzpc باشد، بار سطحی کیتوزان مغناطیسی منفی می‌گردد. همان‌گونه که در شکل ۳- ب مشاهده می‌شود، pHzpc در مطالعه حاضر برابر ۵/۵۶ به‌دست آمده است. در نتیجه می‌توان گفت، بار سطحی کیتوزان مغناطیسی در pHzpc<۵/۵۶ به صورت مثبت می‌باشد و در مقادیر pHzpc>۵/۵۶ سطح جاذب بار منفی به خود می‌گیرد. با توجه به این موضوع که pH بهینه در مطالعه حاضر برابر ۵ به‌دست آمده است و این مقدار کمتر از pH نقطه بار صفر است، می‌توان به صراحت اظهار کرد که سطح جاذب کیتوزان مغناطیسی دارای بار مثبت است. مثبت بودن بار سطحی جاذب مورد مطالعه و منفی بودن بار یون فلوراید سبب افزایش راندمان به دلیل جذب الکترواستاتیکی خواهد شد.

بر اساس شکل ۳، حداکثر و حداقل میزان جذب فلوراید در غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب با راندمانی معادل ۹۳ و ۵۱ درصد در pHهای ۵ و ۱۱ حاصل شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۲ به ۵ راندمان جذب افزایش داشته و از pH ۵ تا ۷ تقریباً به صورت

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

ثابت باقی مانده است، ولی در ادامه با ورود pH به محدوده قلیایی، شاهد کاهش شدید در راندمان حذف بوده‌ایم که دلیل آن پیش‌تر توضیح داده شد.

در تحقیق کارتیکیان (Karthikeyan) و همکاران (۲۰۰۷) بیشترین راندمان حذف فلوراید در pH معادل ۵ به میزان ۸۰ درصد برای غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد (۲۰).

در مطالعه‌ای که توسط ناترایاسامی (Natrayasamy) و همکاران (۲۰۰۸) تحت عنوان جذب فلوراید با استفاده از کیتوزان کربوکسیله اصلاح شده با لانتانیوم انجام گرفت، میزان حذف در محدوده pH معادل ۹-۵ مورد مطالعه قرار گرفت و بالاترین راندمان حذف در pH اسیدی به دست آمد (۹).

در تحقیق وی ما (Wei Ma) و همکاران (۲۰۰۷) در حذف فلوراید که با جاذب کیتوزان مغناطیسی شده انجام شد، بیشترین راندمان حذف فلوراید در pH معادل ۵ مشاهده شد (۲۱).

جاگتاپ (Jagtap) و همکاران در سال ۲۰۱۱ جذب فلوراید را با استفاده از فلاک‌های حاوی لانتانیم گنجانیده شده بر کیتوزان مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که جذب فلوراید بر روی سطح جاذب به‌طور عمده به pH بستگی دارد. به‌علاوه آنها دریافتند که راندمان حذف فلوراید در pH اسیدی (pH=4) در مقایسه با pHهای قلیایی بیشتر است (۲۲).

فرایند جذب فلوراید در پژوهش حاضر در بازه زمانی ۰ تا ۳۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده در شکل ۴ قابل مشاهده است. این شکل نشان دهنده سرعت بالای جذب در ۱۵ دقیقه ابتدایی بوده و سپس روند جذب با سرعت کمتری پیش رفته و در نهایت به دلیل اشباع جایگاه‌های فعال بر روی سطح جاذب کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی، فرایند جذب به قدری آهسته پیش می‌رود که پیشرفت چشمگیری مشاهده نمی‌گردد. سرعت جذب بالا در ابتدای آزمایشات به علت وجود تعداد بیشتر جایگاه‌های فعال و آزاد می‌باشد. با گذشت زمان جایگاه‌های مذکور توسط یون‌های فلوراید موجود در محیط آبی پر شده و به تدریج به حالت اشباع می‌رسد (۲۳). بنابراین زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه برای فرایند جذب و انجام مراحل بعدی آزمایش انتخاب شد.

ناترایاسامی و همکاران (۲۰۰۹) دریافتند که نرخ حذف فلوراید در ۳۰ دقیقه ابتدایی بسیار سریع بوده و سپس تا زمان ۶۰ دقیقه با سرعت تقریباً یکسانی افزایش یافته است (۹). ناترایاسامی و میناکشی (Meenakshi) (۲۰۱۰) نیز طی تحقیقی با استفاده از جاذب کامپوزیت کیتوزان و زیرکونیوم تنگوفسفات به این نتیجه رسیدند که میزان حذف در ۲۰ دقیقه اول به سرعت بالا رفته و سپس تا زمان ۶۰ دقیقه با سرعت یکنواختی پیش رفته است (۲۴).

با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف آلاینده نیز افزایش می‌یابد. بر اساس شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت جاذب از ۰ به ۲ گرم در لیتر، جایگاه‌های فعال و آزاد بر روی کیتوزان مغناطیسی شده افزایش یافته و به دنبال آن دسترسی یون‌های فلوراید به جایگاه‌های فعال موجود زیاد شده است، به همین دلیل در ابتدا راندمان جذب بسیار بالاتر بوده است. این روند با گذشت زمان رفته رفته کم شده تا زمانی که جاذب به حالت اشباع رسیده. همان‌طور که در شکل مذکور مشاهده می‌شود در تمامی غلظت‌های مورد بررسی، در مقدار ۱ گرم بر لیتر، بیشترین راندمان حذف حاصل شده است.

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

بنابراین این مقدار به عنوان غلظت بهینه جاذب برای مراحل بعدی انتخاب گردید. در تحقیق ناترایاسامی و همکاران (۲۰۰۸) نیز با افزایش غلظت جاذب راندمان حذف فلوراید افزایش یافت، به طوری که با افزایش غلظت جاذب از ۰/۵ به ۱/۲۵ گرم در لیتر راندمان حذف از ۸۰ درصد به تقریباً ۹۸ درصد رسید (۹).

جاگتاپ و همکاران نیز در سال ۲۰۰۹ دریافتند که با افزایش غلظت جاذب از ۰/۲ به ۱ گرم درصد حذف از ۱۹ به ۸۱/۹۸ درصد افزایش یافت که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد (۱۵).

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر و مهم در فرایند جذب غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. با افزایش غلظت آلاینده ظرفیت جذب افزایش یافته ولی درصد جذب فلوراید توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده کاهش می‌یابد. علت اصلی این پدیده، محدود بودن تعداد جایگاه‌های فعال بر روی سطح در مقابل افزایش یون‌های فلوراید موجود در محیط آبی می‌باشد (۲۳).

لازم به ذکر است که ظرفیت جذب کیتوزان مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن با افزایش غلظت آلاینده از ۲ به ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر جذب دستخوش تغییر قابل ملاحظه‌ای شده و از ۱۴/۲۱ به ۴۱/۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است.

شکل ۶ نشان دهنده میزان حذف فلوراید در دماهای مختلف می‌باشد. بر اساس این شکل با افزایش دما راندمان جذب افزایش یافته است. افزایش راندمان جذب با افزایش دما نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب یون فلوراید بر روی سطح جاذب کیتوزان مغناطیسی شده می‌باشد.

لیوا کیو (Liua Q) و همکاران در سال ۲۰۱۵ با تحقیق بر روی کیتوزان بهینه شده توسط گلوتارآلدهید و Zr(IV) گرماگیر بودن فرایند جذب یون‌های فلوراید را تأیید نمودند (۲۵).

جهت مقایسه کارایی جاذب‌های مختلف معادلاتی وجود دارد که این معادلات تحت عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند. ایزوترم توزیع ماده جذب شونده بین محلول و ماده جاذب را نشان می‌دهد. در این تحقیق، فرایند جذب بر مبنای ضریب همبستگی در ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس جدول ۴، فرایند جذب یون‌های فلوراید بر روی کیتوزان مغناطیسی شده از مدل لانگمویر تبعیت می‌کرد. جدول ۴ نشان می‌دهد که ضریب همبستگی برای مدل فرندلیچ (R^2>۰/۹۱۹) و برای مدل لانگمویر (R^2>۰/۹۸۲) بوده است. بالاتر بودن ضریب همبستگی در مدل لانگمویر نسبت به مدل فرندلیچ نشانگر این است که فرایند جذب از مدل لانگمویر پیروی کرده است. مدل لانگمویر بیان کننده توزیع یکنواخت و تک لایه جایگاه‌های فعال بر روی سطح کیتوزان مغناطیسی است و نشان می‌دهد جذب یون‌های فلوراید به صورت همگن بوده‌اند (۲۳).

ناترایاسامی و همکاران (۲۰۰۹) نیز در بررسی حذف فلوراید با استفاده از دانه‌های پروتونه کیتوزان، حداکثر ظرفیت جذب فلوراید را بر مبنای مدل لانگمویر ۱/۴۶ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند که در مقایسه با کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی شده ظرفیت جذب پایین‌تری داشته است (۲۶).

تاکره (Thakre)و همکاران در سال ۲۰۱۰ با مطالعه بر روی جاذب لانتانیوم گنجانده شده بر روی کیتوزان مدل لانگمویر را با حداکثر ضریب جذب ۴/۷ میلی‌گرم بر گرم و ضریب همبستگی ۰/۹۳ مدل مناسبی برای بیان جذب فلوراید دانستند (۲۷). محققان دیگر نیز در بررسی‌های خود بر روی جاذب‌هایی نظیر

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

کیتوزان و زئولیت بهینه شده با کاتیون‌های ۳ ظرفیتی ایزوترم لانگمویر را مدلی مناسب برای فرایند خود معرفی کرده‌اند (۲۶ و ۲۸).

مطالعات سنیتیک در تمامی فرآیندهای جذب، پارامتر مهمی در طراحی آزمایشات می‌باشد. در بررسی‌های سینتیکی تغییرات غلظت یون فلوراید بر حسب زمان مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدول ۵ نشان دهنده مقادیر به‌دست آمده برای پارامترهای سنتیکی مطالعه حاضر می‌باشد (۲۳) جدول مذکور نشان دهنده مقادیر ضریب رگرسیون ۰/۹۳۳ و ۰/۴۲۸ به ترتیب برای مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم و شبه درجه اول می‌باشد. بر این اساس نتایج فرایند جذب از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت کرده است.

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، مقادیر ظرفیت جذب (qe ،cal) در مدل شبه درجه اول و دوم به ترتیب ۱۲/۹۸ میلی‌گرم بر گرم و ۱۹/۹۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است، این درحالی است که qe ،exp در این مطالعه برابر ۲۱/۹۶ میلی‌گرم بر گرم بوده است و به مقدار ظرفیت جذب محاسباتی در مدل شبه درجه دوم نزدیکی بیشتری دارد. صمدی و همکاران در سال ۸۸ به بررسی حذف این آلاینده توسط آلومینای فعال پرداخته و مشاهده نمودند که فرایند حذف آلاینده با ضریب رگرسیون ۰/۹۸۸ از سینتیک درجه ۲ پیروی می‌کند (۸).

جدول ۶ نشان دهنده مقادیر به‌دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی مطالعه حاضر می‌باشد. بر اساس این جدول، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و میزان آنتروپی استاندارد (ΔS°) مثبت و به ترتیب ۶۳/۲۱ کیلوژول بر مول و ۰/۲۶۳ کیلوژول بر مول / درجه کلوین بوده است. انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در این مطالعه منفی و برابر با ۱/۴۱۱- کیلوژول بر مول حاصل شده است. مقادیر $\Delta H > 0$ و $\Delta S>0$ بیانگر این موضوع است که فرایند جذب فلوراید بر روی جاذب سنتز شده گرماگیر بوده و افزایش دمای واکنش با افزایش راندمان همراه بوده است (۲۹ و ۳۰).

قابل ذکر است که نتایج به‌دست آمده از مقادیر آنتالپی و آنتروپی مؤید نتایج حاصل از بررسی تأثیر دما در حذف فلوراید در مطالعه حاضر می‌باشد. منفی بودن ΔG° نیز به معنی انجام خود به خودی فرایند جذب فلوراید توسط کیتوزان مغناطیسی می‌باشد (۳۱ و ۳۲).

در مطالعاتی که توسط جاگتاپ و همکاران در سال ۲۰۰۹ که به وسیله کیتوزان اصلاح شده انجام گرفت میزان آنتالپی استاندارد (ΔH°) و میزان آنتروپی استاندارد (ΔS°) مثبت و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) منفی حاصل شد که بیان کننده گرماگیر و خودبخودی بودن فرایند جذب فلوراید از محیط‌های آبی می‌باشد (۱۵).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از کیتوزان کربوکسیله مغناطیسی شده به عنوان جاذبی ارزان قیمت، در دسترس و کارآمد در جذب فلوراید استفاده شد. نتایج نشان داد که این جاذب در pH اسیدی (pH=۵) کارایی مناسب‌تری در حذف فلوراید دارد. همچنین مشاهده گردید با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس (تا ۱۵ دقیقه) راندمان افزایش یافته و با افزایش غلظت اولیه یون فلوراید راندمان کاهش یافته است. مطالعات ایزوترم و سینیتیک نیز این فرایند به ترتیب با مدل‌های لانگمویر و شبه درجه دوم تناسب داشته است. در بررسی ترمودینامیک جذب مشاهده گردید که فرایند جذب فلوراید اندوترمیک گرماگیر و خودبخودی بوده است.

نتایج به‌دست آمده از این مطالعه نشان دهنده کارایی خوب کیتوزان استخراج شده از پوسته میگو و

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسیدآهن می‌باشد. به‌علاوه القای خاصیت مغناطیسی به کیتوزان نیز می‌تواند نیاز به مصرف انرژی، هزینه و زمان را برای جداسازی جاذب کاهش دهد.

سپاس و قدردانی

این مقاله نتیجه طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران به شماره قرارداد ۹۳-۰۱-۶۱-۲۵۰۷۴ مورخ ۱۳۹۳/۲/۲ می‌باشد. بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از این مرکز به منظور مساعدت در انجام پژوهش حاضر قدردانی می‌نمایند. از ستاد نانو ریاست جمهوری نیز به منظور انجام همکاری‌های لازم سپاسگزاری به عمل می‌آید.

تضاد منافع

هیچ گونه تضاد منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

References:

1.Namavar S, Nasseri S, Mahvi AH, et al. Fluoride removal from water by reverse osmosis membrane. Water Wastewater 2013; 24(3): 137-42. (Persian)
2.Prabhu SM, Meenakshi S. Synthesis of metal ion loaded silica gel/chitosan biocomposite and its fluoride uptake studies from water. J Water Proc Eng 2014; 3: 144-50.
3.Kalantary R, Jorfi S, Esrafili A, et al. Comparison the efficiency of alum and commercial poly aluminum chloride for fluoride removal from water. Iran Occu Health J 2010; 6(4): 55-61. (Persian)
4.Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, et al. Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. RSC Advances 2015; 5(89): 73279-89.
5.Shahriari T, Azizi M, Sharifzadeh GR, et al. Evaluation of fluorine concentration in drinking-water sources in South Khorasan (2008-2009). J Birjand Univ Med Sci 2010; 17(1): 33-41. (Persian)
6.Dobaradaran S, Ranjbar Vakil Abadi D, Mahvi H, et al. The Effect of Fluoride Drinking Water Content and Elevation above Sea on Child Dental Caries in Borazjan Villages. Iran South Med J 2010; 13(2): 102-7. (Persian)
7.Mahvi A RA, Rahmani K, Rahmani H. Adsorption of fluoride from water by activated zeolite with lanthanum(La3). J North Khorasan University Med Sci 2011; 3: 63-70. (Persian)
8.Samadi MT, Nourozi R, Azizan S, et al. Servey impact of activated alumina in fluoride concentration peresent in water and appointment adsorption isotherm and kinetics. Iran J Health Environ 2009; 2(3): 224-31.
9.Viswanathan N, Meenakshi S. Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads. J Coll Interface Sci 2008; 322(2): 375-83.
10.Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, et al. Fluoride removal from water by adsorption using bagasse, modified bagasse and chitosan. Iran J Health Environ 2011; 4(1): 35-48.
11.Viswanathan N, Sundaram CS, Meenakshi S. Sorption behaviour of fluoride on carboxylated cross-linked chitosan beads. Colloids Surfaces B Biointerfaces 2009; 68(1): 48-54.
12.Wang J, Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. Bioresource Technol 2014; 160: 129-41.
13.Mi FL, Wu SJ, Lin FM. Adsorption of copper (II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent. Int J Bio Macromol 2015; 72: 136-44.
14.Wu FC, Tseng RL, Juang RS. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. J Hazardous Mat 2001; 81(1-2): 167-77.

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

15.Jagtap S, Thakre D, Wanjari S, et al. New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. J Colloid Interface Sci 2009; 332(2): 280-90.
16.Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafily A, et al. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe3O4 Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. J Color Sci Technol 2013; 7: 237-48. (Persian)
17.Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, et al. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 25(121): 333-47. (Persian)
18.Younes I, Rinaudo M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. Marine Drug 2015; 13(3): 1133-74.
19.Rezaei Kalantry R, Jonidi Jafari A, Esrafili A, et al. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. Desalination Water Treat 2015; 57(14): 1-12.
20.Karthikeyan G, Ilango SS. Fluoride sorption using Morringa Indica-based activated carbon. Iran J Enviorn Health Sci Eng 2007; 4(1): 21-8.
21.Ma W, Ya FQ, Han M, et al. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. J Hazardous Materials 2007; 143(1-2): 296-302.
22.Jagtap S, Yenkie MK, Das S, et al. Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water. Desalination 2011; 273(2-3): 267-75.
23.Salahi AMA, Asjedi F. The study of kinetics and thermodynamics remove fluoride ions from aqueous solutions using nanostructured HA. Ceramic Sci Eng 2014; 3: 21-34. (Persian)

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]

Original Article

Extraction and optimization of chitosan from shrimp shell: preparation, characterization and application in fluoride removal (isotherm, kinetic and thermodynamic studies)

A. Azari [1,2], R. Rezaei Kalantary [2], A. Keramati [2,3], S. Dehghan [2], B. Kakavandi [4], H. Bahramifar [5], M. Es' haghi Gorji [2]*

[1] Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

[2] Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

[3] Student's Scientific Research Center, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

[4] Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

[5] Pars Logistic Service. HSE officer. Mehr Petrochemical Co. Pars Especial Economic Energy Zone. Assaluyeh. Iran

(Received 20 Jul, 2015 Accepted 27 Oct, 2015)

Abstract

Background: Fluoride in low concentrations is useful for human health. However, high concentrations of this substance is associated with problems such as fluorosis and Alzheimer's. Adsorption is efficient technique in removal of this pollutant. The aim of this study was to extraction and optimization of Chitosan as a natural biosorbent in fluoride removal.

Materials and Methods: In present study, magnetized chitosan-iron oxide nano particles was prepared by co-precipitation method and its characteristics were determined by SEM, XRD, TEM and FTIR analyzes. Subsequently, the effect of magnetized chitosan was assessed as an adsorbent in fluoride removal from water solution in the batch system with considering various parameters included pH, contact time, adsorbent dosage, initial Fluoride concentration and solution temperature. The Langmuir and Freundlich isotherm models and pseudo first-order and pseudo second-order kinetics were used to examine experimental data.

Results: The results showed that the Fluoride adsorption have followed Langmuir (R^2>0.982) and kinetic model of pseudo second-order (R^2>0.931). The maximum adsorption capacity of Fluoride was 22.756 mg/g at optimized condition, pH 50 adsorbent dose of 1g/L at 50^0C. Investigation of thermodynamically parameters and positive value of ΔH^0 indicatethat this process was endothermic.

Conclusion: Generally, we can report that t he magnetic chitosan was used as a useful sorbent for the removal of pollutants from water and wastewater due to advantages such as easy and rapid separation from solution and high removal efficiency.

Key words: shrimp shell, Extraction of chitin, Magnetic chitosan, Fluoride adsorption, Iron oxide nanoparticles

©Iran South Med J. All rights reserved.

Cite this article as: Azari A, Rezaei R, Kalantary A, Keramati A, Dehghan S, Kakavandi B, Bahramifar H, Es' haghi Gorji M. Extraction and optimization of chitosan from shrimp shell: preparation, characterization and application in fluoride removal (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). Iran South Med J 2016; 19(4): 644-661

Copyright © 2016 Azari, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0 International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

*Address for correspondence: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Email: a.keramati2014@yahoo.com

Website: http://bpums.ac.ir
Journal Address: http://ismj.bpums.ac.ir

[Downloaded from ismj.bpums.ac.ir on 2026-11-03]

[DOI: 10.18869/acadpub.ismj.19.4.644]