

Investigating the removal of fluoride from aqueous solution by using chitosan isolated from shrimp shells native Persian Gulf

Saeed Akbari

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Mohammad Hadi Dehghani

* Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Corresponding Author) hdehghani@tums.ac.ir

Mahdi Salari

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: 3 August 2015

Accepted: 31 December 2015

ABSTRACT

Background & objective: Due to its high concentration on the surface and its pathogenic function, fluoride is noticeable. Fluoride at high concentrations can be dangerous. The World Health Organization's allowable concentration is 1.5 mg/l. The aim of this study was to take chitosan from shrimp shells and evaluate its performance in the removal of fluoride in aqueous solutions. The purpose of this study was to isolate chitosan from shrimp shells native Persian Gulf and evaluate its performance in the removal of fluoride in aqueous solutions.

Materials & Methods: Chitosan from shells native Persian Gulf shrimps in three stages, protein, minerals and de-acetylation separation. The isotherms and adsorption kinetics were evaluated in optimal conditions

Results: The results showed with 100 ml of 4 Results: milligrams per liter of fluoride, the fluoride removal at pH = 7, 60 minutes contact time and adsorbent concentration of 2 grams per liter respectively. The result of the absorption kinetic obeys a second-order. Maximum capacities of 0.157 milligrams per gram was with the removal of fluoride with chitosan

Conclusion: The extracted chitosan can be an effective adsorbent for the removal of fluoride from contaminated water so that the amount of fluoride in drinking water is reduced to below the allowable level of fluoride

Keywords: Fluoride, Chitosan, Shrimp shells, Persian Gulf

► **Citation:** Akbari S, Dehghani MH, Salari M. Investigating the removal of fluoride from aqueous solution by using chitosan isolated from shrimp shells native Persian Gulf. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2015;1 (4) : 245-250.

بررسی حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط کیتوزان استخراج شده از پوسته میگوی بومی خلیج فارس

چکیده

زمینه و هدف: در میان عناصر، فلوراید به دلیل غلظت بالا در سطح زمین و بیماری زا بودن، برای انسان اهمیت بالایی دارد. فلوراید در غلظت‌های بالا برای انسان خطرناک می‌باشد و سازمان جهانی بهداشت غلظت مجاز آن را ۱٫۵ میلی گرم بر لیتر اعلام کرده است. هدف از این تحقیق جدا سازی کیتوزان از پوسته میگوی بومی خلیج فارس و ارزیابی عملکرد آن در حذف فلوراید از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها: کیتوزان از پوسته میگوی بومی خلیج فارس طی سه مرحله جداسازی مواد پروتینی، جداسازی مواد معدنی و دی استیلاسیون استخراج شد و تاثیر pH، زمان تماس و غلظت جاذب در عملکرد حذف فلوراید به وسیله دستگاه اسپکترو فتومتر DR۵۰۰۰ در سیستم ناپیوسته محاسبه گردید. سپس در شرایط بهینه ایزوترم و سینتیک جذب بررسی گردیدند.

یافته‌ها: نتایج آزمون ناپیوسته نشان داد با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۴ میلی گرم در لیتر فلوراید، بهترین حذف فلوراید در pH=۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر بوده است. نتایج آزمایش از سینتیک جذب درجه دوم تبعیت می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب ۰/۱۵۷ میلی گرم بر گرم حذف فلوراید با کیتوزان بوده است.

نتیجه گیری: می‌توان از کیتوزان استخراج شده از پوسته میگو به عنوان جاذب موثر در حذف فلوراید از آب‌های آلوده استفاده نموده و مقدار فلوراید در آب آشامیدنی را به پایین تر از مقدار مجاز فلوراید رسانید.

کلیدواژه‌ها: فلوراید، کیتوزان، پوسته میگو، خلیج فارس

سعید اکبری

کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

محمد هادی دهقانی

* استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
hdehghani@tums.ac.ir (نویسنده مسئول)

مهدی سالاری

کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

◀ **استناد:** اکبری س، دهقانی م، ه، سالاری م. بررسی حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط کیتوزان استخراج شده از پوسته میگوی بومی خلیج فارس. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. زمستان ۱۳۹۴؛ ۱:۲۴۵-۲۵۰.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۰

مقدمه

دسترسی به منابع آب سالم و فاقد آلودگی نیاز اولیه جوامع انسانی برای داشتن سلامتی می‌باشد. امروزه یکی از نگرانی‌ها در مورد منابع آب، آلودگی ناشی از وجود فلوراید در منابع است. یون فلوراید دارای اکسیداسیون ۱- بوده در حالت گازی خورنده می‌باشد. بزرگ زرد کم رنگ و دارای سمیت بالایی می‌باشد. بدلیل داشتن تمایل بالای واکنش پذیری در طبیعت بصورت آزاد یافت نمی‌شود و معمولاً در ترکیبات معدنی مانند کریولیت و فلوئور آپاتیت وجود دارد (۱). یون فلوراید در آب جایگزین هیدروکسید شده و تشکیل هیدروکسی آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6H_2O$ می‌دهد که از مواد اصلی در تشکیل استخوان و دندان می‌باشد (۲-۴). دریافت مقادیر بالای فلوراید باعث بیماری فلوروزیس می‌شود (۵-۶). سازمان جهانی بهداشت پیشنهاد می‌کند مقدار فلوراید در مناطق گرم سیر و سرد سیر به ترتیب نباید بیشتر از ۱ و ۱/۵ میلی گرم بر لیتر باشد (۹-۶). لذا اهمیت حذف فلوراید از منابع آبی محسوس می‌باشد.

از جمله روش‌های حذف فلوراید می‌توان جذب بر آلومینای فعال، خاک رس و زغال، ترسیب استخوان، آهک و سولفات آلومینیوم، فرایندهای تبادل یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز را نام برد (۱۰). امروزه با توجه به لزوم استفاده از مواد طبیعی، جاذب‌های با پایه طبیعی مورد توجه قرار گرفته که یکی از این جاذب‌ها کیتوزان می‌باشد. این ماده که به صورت طبیعی در دسترس است، از کیتین استخراج شده از پوسته سخت پوستان، حشرات و دیواره سلولی قارچ‌ها تهیه می‌گردد (۱۱). هدف از این مطالعه بررسی حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط کیتوزان استخراج شده از پوسته میگوی بومی خلیج فارس می‌باشد.

روش کار

آماده سازی کیتوزان

ابتدا ضایعات میگو خشک شده را آسیاب و در مرحله اول با NaOH یک نرمال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به نسبت ۱ به ۲۰ مخلوط نموده تا مواد آلی و گوشتی از آن جدا شوند. مواد

را با فیلتر صاف و با آب مقطر pH را خنثی نموده به مدت یک روز اجازه داده می‌شد تا پوسته‌ها خشک گردند. بعد از آن با اسید کلریدریک ۱ نرمال به نسبت ۱ به ۲۰ به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط مخلوط گردیده تا مواد معدنی از کیتین جدا شوند. طبق مرحله قبل، فیلتراسیون و خنثی سازی pH و نیز خشک کردن باقیمانده فیلتر انجام می‌پذیرفت. در مرحله آخر، کیتوزان با NaOH پنجاه درصد به نسبت ۱ به ۲۰ مخلوط و فیلتراسیون انجام می‌گردید. سپس به مدت ۲۴ ساعت اجازه داده می‌شد تا کیتوزان خشک و از روی فیلتر جدا گردند (۱۲).

تعیین غلظت فلوراید و شرایط بهینه

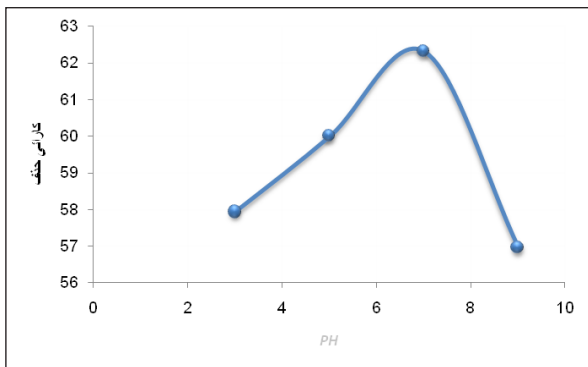
تمامی آزمایش‌ها در دمای 23 ± 2 درجه سلسیوس در حجم ۱۰۰ میلی لیتر با سه بار تکرار انجام شد. آنالیز فلوراید باقیمانده بر اساس روش استاندارد کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام گردید. بر اساس روش اسپانس و با استفاده از دستگاه هچ مدل DR5000 و روش ۱۹۰ فلوراید آزمایشات صورت گرفت (۱۳). برای تهیه منحنی استاندارد ابتدا محلول استوک 100 mg/l فلوراید با انحلال 0.221 g فلورید سدیم در آب ۲ بار تقطیر تهیه شد. 10 ml از آب دوبار تقطیر برای تهیه نمونه شاهد و یا 10 ml از غلظت تهیه شده به ظرف اضافه و سپس 1 ml اسپانس به هر ظرف افزوده گردید. همچنین محلول رفرنس تهیه شده برای صفر کردن دستگاه اسپکتروفتومتر مورد استفاده قرار گرفت.

در این مطالعه با انجام یک آزمایش اولیه، میزان pH بهینه، زمان جذب و دوز بهینه جاذب تعیین گردید. سپس آزمایش برای هر پارامتر در شرایط بهینه ۳ بار تکرار و کارائی جذب در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که آزمایشات بعدی، شرایط بهینه در آزمایش اولیه را تایید می‌نمودند لذا همان غلظت‌ها به عنوان بهینه در نظر گرفته شد. به منظور تعیین pH بهینه برای جاذب کیتوزان استخراج شده ۴ ارلن ۱۰۰ میلی لیتر اسید شویی و بعد از آن با آب مقطر شسته شد. سپس به محلول حاوی ۴ میلی گرم بر لیتر فلوراید مقدار 0.2 g گرم کیتوزان درون هر ارلن اضافه گردیده و

یافته‌ها

اثر pH

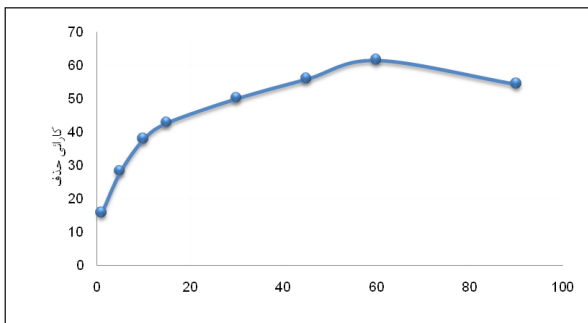
در نمودار ۱ نتایج حاصل از pH نشان داده شده است. در pH ۳ و ۵ حذف فلوراید به ترتیب ۵۷ و ۶۰ درصد و همچنین در pH ۷ بیشترین حذف ۶۲ درصد بوده ولی در pH ۹ حذف فلوراید به ۵۶ درصد رسیده است.



نمودار ۱: درصد حذف فلوراید با غلظت ۴ میلی گرم بر لیتر در pH های مختلف با استفاده از کیتوزان به غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر

اثر زمان

نمودار ۲ نتایج حاصل از تاثیر زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد که در ۱ دقیقه حدود ۱۶ درصد حذف و در زمان ۶۰ دقیقه حدود ۶۲ درصد حذف مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج بدست آمده سرعت جذب در ۱۰ دقیقه ابتدایی بالاتر از سایر زمان‌ها بوده و بعد از ۶۰ گذشت دقیقه واجذب اتفاق می‌افتد.



نمودار ۲: نتایج حاصل از جذب فلوراید در غلظت ۴ میلی گرم بر لیتر و غلظت بهینه کیتوزان ۲ میلی گرم بر لیتر

اثر دوز جاذب

همان طور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود کارایی حذف با افزایش

با اسید سولفوریک و سود غلیظ pH در محدوده‌های ۳، ۵، ۷، ۹ تنظیم شد. متعاقباً به مدت یک ساعت با سرعت ۱۰۰ rpm بر روی همزن قرار گرفت. در ادامه آزمایشات، نمونه‌ها از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون عبور داده شده و در نهایت توسط دستگاه اسپکتروفتومتر میزان فلوراید آنها اندازه گیری می‌گردید.

تعیین ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه تعیین ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای مدل سازی ریاضی فرآیند جذب انجام گرفت:

$$q = kCe^n$$

مدل ایزوترم فروندلیچ

مدل ایزوترم فروندلیچ $q = x/m$ نسبت جرمی فاز جامد که عبارت است از جرم ماده

جذب شده به جرم جاذب

Ce: غلظت در حالت تعادل

k: ثابت تجربی (ضریب معادله فروندلیچ)

در رسم منحنی معادله فوق در محور عمودی Q و محور افقی

آن Ce می‌باشد. شیب آن برابر با $\frac{1}{n}$ ، عرض از مبدا آن k است [۱۲-۱۳]:

معادله خطی ایزوترم فروندلیچ

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln Ce$$

مدل ایزوترم لانگمیر این ایزوترم مدل ریاضی است که با

معادله زیر نمایش داده می‌شود [۱۲-۱۳]:

$$q = \frac{BqmCe}{1 + BCe}$$

رسم مقادیر $1/Ce$ در برابر $1/q$ بنابر معادله لانگمیر یک خط

مستقیم می‌دهد که شیب آن برابر $1/Bqm$ و عرض از مبدا آن برابر

$1/qm$ است.

ظرفیت جذب بر اساس معادله ذیل محاسبه می‌گردد:

$$q = \frac{Co - Ce}{M}$$

در این رابطه q (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. Co

و Ce به ترتیب برابر غلظت ورودی و خروجی و M برابر جرم

جاذب است.

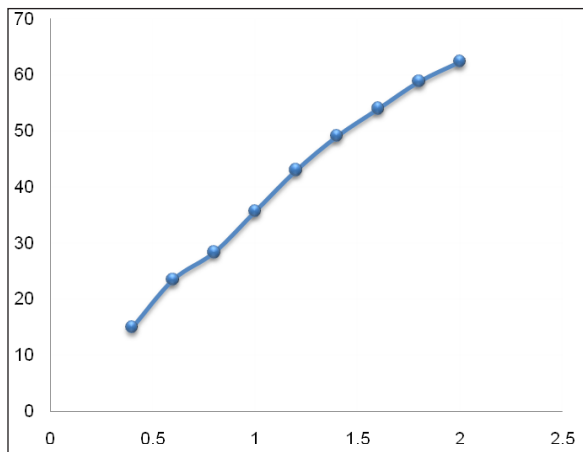
بحث

در این مطالعه زمان تماس، pH و غلظت جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نمودار ۳ در ۳ در ۱۰ دقیقه ابتدای جذب بیش از ۵۰ درصد جذب فلوراید اتفاق می‌افتد. جذب از دقیقه ۱۰ تا دقیقه ۶۰ ادامه داشته و بعد از آن به تعادل رسیده است. در ابتدای فرآیند بدلیل خالی بودن سطح جاذب سرعت بالا بوده و با ادامه فرآیند این سطوح پر شده و به تدریج با افزایش نیروی دافعه بین اتم‌های فلوراید و پر شدن سطوح، جذب متوقف شده و واجذب رخ داده است. زمان تعادل در این تحقیق ۶۰ دقیقه و pH بهینه ۷ بدست آمد. همچنین نتایج مطالعه حاضر نشان داد با افزایش غلظت جاذب غلظت فلوراید کاهش پیدامی‌کند. مطالعه و بجایا و همکاران با استفاده از کیتوزان پوشش داده شده با سیلیکا، نشان داد تا pH ۴ میزان حذف فلوراید افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. همچنین حداکثر بازجذب در طی ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد (۱۴). در مطالعه هوانگ و همکاران زمان تعادل ۴۰ دقیقه و pH بهینه ۷ گزارش گردید (۱۵). در تحقیق نیگوسی و همکاران با افزایش دوز جاذب از یک گرم بر لیتر به ۳۰ گرم بر لیتر کارایی حذف ۵۰ درصد افزایش پیدا کرده است (۱۶). در مطالعه مصداقی نیا و همکاران کارایی حذف ۶۲ درصد گزارش گردید (۱۷). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که چون مطالعات انجام شده در شرایط نسبتاً متفاوت با مطالعه حاضر انجام گردیده است لذا نتایج بدست آمده چندان با هم مطابقت ندارند.

نتیجه گیری:

امروزه استفاده از کیتوزان استخراج شده از ضایعات در حذف فلوراید از محلول‌های آبی به دلیل ارزانی، سازگاری با محیط زیست و اینکه منشا طبیعی دارند مورد توجه قرار گرفته است. البته علاوه بر محدودیت هائی که برای این جاذبها قائل شده‌اند مقایسه عملکرد آنها نیز به علت شرایط مختلف از جمله تغییرات pH، غلظت فلوراید، درجه حرارت، قدرت یونی، اندازه ذرات، حضور عوامل مداخله گر و غیره مشکل می‌باشد. به هرحال استفاده از جاذب‌های طبیعی که در محیط به راحتی در دسترس هستند

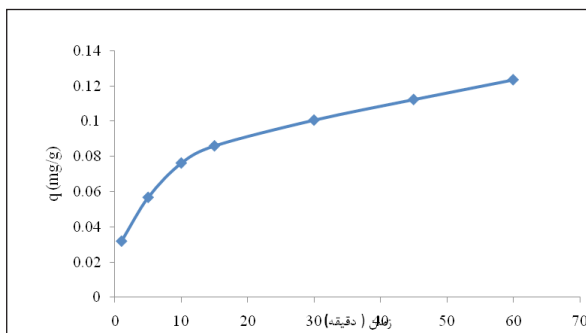
دوز جاذب افزایش می‌یابد ولی بمرور زمان ظرفیت جذب با افزایش دوز جاذب کاهش پیدا کرده و به ازای مقدار جاذب مقدار جذب شونده کمتری حذف می‌شود.



نمودار ۳: کارایی کرائی حذف فلوراید در غلظت‌های مختلف جاذب در pH بهینه ۷ و زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه

سینتیک جذب

نمودار ۴ تغییر ظرفیت جذب را نسبت به زمان نشان می‌دهد. در زمان‌های اولیه سرعت جذب بسیار بالایی باشد. بطوری که در ۱۰ دقیقه ابتدایی بیش از ۵۰ درصد حذف فلوراید انجام می‌شود. نتایج نشان داد که با گذشت زمان ظرفیت جذب افزایش یافته ولی شدت جذب کاهش پیدا کرده است. بعد از ۶۰ دقیقه q به ۰/۱۲ میلی گرم بر گرم می‌رسد. براساس نتایج بدست آمده از انجام آزمایشات فرآیند جذب توسط جاذب از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. همچنین حداکثر ظرفیت جذب ۰/۱۵۷ میلی گرم بر گرم حذف فلوراید با کیتوزان بدست آمد.



نمودار ۴: ظرفیت جذب بر زمان در غلظت جاذب ۲ میلی گرم بر لیتر و غلظت فلوراید ۴ میلی گرم بر لیتر

علاوه بر انجام فرایند تصفیه نقش مهمی در کاهش هزینه‌ها و کاهش آلودگی‌های زیست محیطی دارند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی محیط گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References:

1. Fawell, K. B. J., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell L., Magara, Y., "Fluoride in Drinking Water", 1st Edition, IWA Publishing, London, 2006.
2. Meenakshi, R.C.M. (2006). "Fluoride in drinking water and its removal." J. of Hazardous Materials, 137,456-463.
3. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. Journal of Environmental Management 91: 67-77.
4. Ponti, M., Diawara, C., Lhassani, A., Dach, H., Rumeau, M., Buisson, H., and Schrotter, J.C. (2006). "Chapter 2 water defluoridation processes: A review. Application of Nanofiltration (NF) for future large-scale pilot plants." J. of Advances in Fluorine Science, 2, 49-80.
5. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., and Singh, P. (2009). "Review of fluoride removal from drinking water." J. of Environmental Management, 91(1), 67-77.
6. World Health Organization, "Guidelines for Drinking Water Quality", 4th Edition, WHO, Geneva, 2011.
7. Mandinic, Z., Curcic, M., Antonijevic, B., Carevic, M., Mandic, J., Djukic-Cosic D., et al., "Fluoride in Drinking Water and Dental Fluorosis", Science of Total Environment, 2010, 408 (17), 3507-3512.
8. United Nations International Children's Emergency Fund (UNICEF), "Fluoride in Water: an Overview", 2004, <http://www.unicef.org/wes/fluoride.pdf>, 16 May, 2012.
9. Wang, A. G., Xiam, T., Chu, Q. L., Zhang, M., Liu, F., Chen, X. M., Yang, K. D., " Effects of Fluoride on Lipid Peroxidation, DNA Damage and Apoptosis in Human Embryo hepatocytes", Biomedical and Environmental Sciences, 2004, 17 (2), 217-222.
10. Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. Journal of Fluorine Chemistry 132: 231-240.
11. Tomar, V., Kumar D. (2013). A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. Tomar and Kumar Chemistry Central Journal, 7(51): 1-15.
12. Davila-Rodriguez, J. L., Escobar-Barrios, V.A., Shirai, K., Rangel-Mendez J.R. (2009). Synthesis of a chitin-based biocomposite for water treatment: Optimization for fluoride removal. Journal of Fluorine Chemistry 130:718-726.
13. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
14. Vijaya, Y., Krishnaiah, A. (2009). Sorptive response profile of chitosan coated silica in the defluoridation of aqueous solution, e-J. Chem. 6:713-724.
15. Huang, R., Yang, B., Liu, Q., Ding, K. 92012). Removal of fluoride ions from aqueous solutions using protonated cross-linked chitosan particles. Journal of Fluorine Chemistry Volume 141, September 2012, Pages 29-34.
16. Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi BS. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. Journal of Hazardous Materials. 2007;147:954.63.
17. Mesdaghinia, A., Vaghefi, K.A., Montazeri, A., Mohebbi, M.R., and Saeedi, R. (2010). Monitoring of fluoride in groundwater resources of Iran." J. of Bull Environ. Contam. Toxicol., 84, 432-437.