



ZnO Katkılı Kitosan Kullanılarak Sulu Çözeltilerde Flor Giderimi

Mehmet Semih Bingöl¹

¹ Atatürk Üniversitesi, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Erzurum, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-4616-7143),
semih.bingol@atauni.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 22 Mart 2022 ve Kabul Tarihi 13 Mayıs 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1091815)

ATIF/REFERENCE: Bingöl, M.S. (2022). ZnO Katkılı Kitosan Kullanılarak Sulu Çözeltilerde Flor Giderimi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (38), 88-93.

Öz

Bu çalışmada, sularadaki florürün bütün dünyayı etkileyen önemli bir sağlık tehdidi olması nedeniyle çevre dostu bir adsorbent hazırlanarak incelenmesi amaçlanmıştır. ZnO katkılı kitosan adsorbenti flor adsorpsiyonu için üretildi. Adsorbentin karakterizasyonu FT-IR, SEM-EDX analizler ile yapılmıştır. pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı. Buna göre optimum şartlar pH 7 ve adsorbent miktarı 8 g/L bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında 20 mg/L flor konsantrasyonunda %95 flor giderimi sağlanmıştır. Langmuir ve Temkin isotherm modelleri çalışıldı ve en uyumlu isothermin Langmuir olduğu bulunmuştur. Langmuir isothermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,67 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Çinko Oksit, Florür, İzoterm, Adsorpsiyon.

Fluorine Removal in Aqueous Solutions Using ZnO Doped Chitosan

Abstract

In this study, it was aimed to prepare and analyze an environmentally friendly adsorbent because fluoride in water is an important health threat affecting the whole world. ZnO doped chitosan adsorbent was produced for fluoride adsorption. The characterization of the adsorbent was done by FT-IR, SEM-EDX analysis. The effects of pH, initial concentration, amount of adsorbent on adsorption were investigated. As a result, the optimal conditions were determined to be pH 7 and an adsorbent concentration of 8 g/L. At a fluoride concentration of 20 mg/L, 95 percent fluoride removal was accomplished in adsorption experiments. Langmuir and Temkin isotherm models were studied and Langmuir was found to be the most compatible isotherm. The maximum adsorption amount was calculated as 3.67 mg/g according to Langmuir isotherm.

Keywords: Chitosan, Zinc Oxide, Fluoride, Isotherm, Adsorption

* Sorumlu Yazar: semih.bingol@atauni.edu.tr

1. Giriş

Florür Elementi yer kabuğunda bol miktarda bulunan bir eser elementtir. Florür biyolojik olarak parçalanamayan kalıcı bir kirlenici olarak sınıflandırılır (Roy & Dass, 2013). Florür iyonu (F⁻) yarı iletken olup enerji santrali ve cam ürünleri endüstrileri gibi farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu şekilde atık su ile çevreye salınmaktadır. Florür, dış sağlığın korunması için vazgeçilmez bir elementtir. Bununla birlikte, içme suyunda 1.5 mg L⁻¹'in üzerindeki florür konsantrasyonları insan sağlığına zararlı olabilir ve diş veya iskelet florozisi yol açabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyunda 0.5 ile 1.0 mg/L arasında arzu edilen ve izin verilen bir sınır aralığı belirlemiştir (Miretzky & Cirelli, 2011).

İçme suyundan fazla florürün uzaklaştırılması için iyon değişim kolonları, membranların kullanımı ve elektrokimyasal gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu teknolojilerin yüksek maliyeti onları gelişmekte olan ülkeler için pratik olmaktan çıkarmıştır (Miretzky & Cirelli, 2011). Bu teknikler arasında adsorpsiyon en etkili, çevre dostu ve ekonomik görünmektedir. F-giderimi için birçok çalışmada farklı adsorbentler kullanılmıştır. Aktifleştirilmiş alümina (Ghorai & Pant, 2004) titanyumdan zengin boksit (Das et al., 2005), sentetik reçineler (Meenakshi & Viswanathan, 2007), manganez oksit kaplı alümina (Meenakshi & Viswanathan, 2007), karbon nanotüpler (Li et al., 2003), kemik char (Medellin-Castillo et al., 2007), çift katmanlı hidroksitler (Lv et al., 2007), kaolinit (Meenakshi et al., 2008) gibi adsorbentler ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Fakat bu adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi tatmin edici değildir. Çünkü yüksek florür konsantrasyonlarında test edilen çok sayıda adsorbent 2 mg/L'in altında düşük bir florür giderme kapasitesi göstermiştir. Bu sebeple son yıllarda yeni ve uygun maliyetli adsorbentler geliştirmek için birçok çalışma yapılmıştır (Fan et al., 2003).

Doğal polimerler içeren adsorbentlerin, özellikle kitin ve türevi kitosan gibi polisakaritlerin kullanımı büyük ilgi görmüştür. Kitosan, çok sayıda NHF grubu nedeniyle, nötre yakın çözeltilerde metal katyonlarının uzaklaştırılması için mükemmel bir biyosorbent olarak bilinir. Kitosan ile metal kompleksleşmesi üzerine birçok çalışma vardır (Crini, 2005; Kurita, 2006; Varma et al., 2004). Ayrıca, asidik ortamda katyonik davranışı nedeniyle, amin gruplarının protonasyonu iyon değişimi yoluyla metal anyonlarının adsorpsiyonuna yol açmaktadır (Bhatnagar & Sillanpää, 2009; Chatterjee et al., 2009; Chatterjee & Woo, 2009; Jaafari et al., 2004; Xie et al., 2010).

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için, yüksek spesifik yüzey alanına, büyük yoğunluğa ve düzgün gözenek boyutu dağılımına sahip mezo gözenekli metal oksitler, yüksek kapasiteli adsorbentler olarak hareket edebilir. Mezogözenekli yapı kullanılarak florür gibi iyonların adsorpsiyonu üzerine çok sayıda makale yayınlanmış olsa da, yalnızca birkaç adsorbent olarak çinko oksit (ZnO) gibi monolitik formdaki mezogözenekli metal oksitlerin sentezine odaklanmıştır. Çinko oksit (ZnO), yarı iletken, manyetik malzeme, elektromineral malzeme, UV soğurucu, piezoelektrik sensör ve aktüatör, anoyapı varistörü, termoelektrik malzeme, gaz sensörü, kozmetik bileşeni, alan emisyonu görüntüleme malzemesi gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahip, teknolojik açıdan olağanüstü bir malzeme olarak kabul edilir.

Bu çalışmanın amacı doğal bir polimer olan kitosan ile ZnO karışımı hazırlanıp, sulardaki flor giderimi üzerine optimum şartların belirlenmesidir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Kitosan, asetik asit, NaOH ve ZnO Merck'ten ticari olarak satın alınmıştır.

2.2. Chitosan/ZnO karışımının hazırlanması

Kitosan, %5 lik asetik asit çözeltisinde 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile çözüldürülmüştür. Aynı anda ZnO 24 saat boyunca suda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır ve elde edilen iki çözelti birbiriyle karıştırılmıştır. 24 saat karıştırılan bu karışım, en sonunda bir ayırma hunisi yardımıyla damla damla etanolün içerisine aktarılmıştır. İşlem sonunda elde edilen katı kısmı için filtre edilip alınmış ve etüvde 50 °C de kurutulmuştur.

2.3. Karakterizasyon

Hazırlanan adsorbent öncelikle kimyasal yapılarının ve bağlarının anlaşılabilmesi için Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi Bruker VERTEX 70v modeli cihazı ile 400–4000 cm⁻¹ tarama aralığı yapılmıştır. Hazırlanan adsorbentlerin numunelerin vakum altında elektro-birikim yoluyla altınla kaplanmasından sonra Zeiss Sigma 300 marka Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntüleri alınmıştır ve EDX analizleri yapılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon işlemi

Hazırlanmış adsorbentler sudaki flor adsorpsiyonunu araştırmak için farklı deneysel parametrelerde bir dizi kesikli deney yapılmıştır. Bu parametreler; boya konsantrasyonu (100, 150, 200, 300 mg /L), pH seviyeleri (2–12) ve adsorbent (Ch-ZnO) kütlesi (1, 4, 6, 8, 10, 12, 14 g/L) olarak belirlenmiştir. 1000 mg/L NaF kullanılarak flor stok çözeltisi hazırlanmış ve seyreltilerek belirlenen konsantrasyonlar hazırlanmak üzere kullanılmıştır. 50 ml flor çözeltisi içerisine belirlenen miktarlarda adsorbentler katılıp İKA KS 3000i Control model çalkalayıcıda belirlenen zaman boyunca 150 rpm de çalıştırılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri, flor çözeltisinin istenen pH'ını ayarlamak için kullanıldı. Adsorpsiyon işlemi sonrasında adsorbentlerin çözeltilerden uzaklaştırılması için 8000 rpm ve 30 dk boyunca santrifüjlendi. Santrifüj sonrasında adsorbentler uzaklaştırılıp çözeltinin flor konsantrasyonu, Thermo IC-5000 model iyon kromatografi cihazında belirlenmiştir. Florun uzaklaştırılma yüzdesi ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = (c_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = (c_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$Removal\% = \frac{(c_0 - C_e)}{c_0} \times 100 \quad (3)$$

C₀, C_e ve C_t sırasıyla başlangıç, denge ve herhangi bir zamandaki flor konsantrasyonu göstermektedir. V flor çözeltisi i

hacmi, m ise adsorbent kütlesini göstermektedir. 2.5 Adsorpsiyon Termodinamikleri

Adsorpsiyon işlemlerin değerleri ΔH^0 (kJ/mol) entalpi, ΔS^0 (kJ/mol) entropi ve ΔG^0 (kJ/mol) gibbs değişimleri aşağıdaki denklemlerden bulunmuştur.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

K_c adsorbat dağılım sabitidir, R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/mol K)(Zhang et al., 2015).

2.6 Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Adsorplanan flor miktarının çözeltide kalan flor konsantrasyonu arasındaki ilişki izoterm olarak tanımlanır. Bir adsorpsiyon sisteminin tasarımı için gerekli olan ana parametrelerden biri olan adsorbent adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için izoterm verilerinin analizi önemlidir (Kumar et al., 2013).

Denge izoterm çalışmaları 25°C de, 0.2 gram adsorbent miktarı, pH 6'da ve farklı flor konsantrasyonlarında (100-300 mg/L) gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyon değerlerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır.

Langmuir'in modeli, adsorpsiyon enerjisindeki değişimi hesaba katmaz, ancak adsorpsiyon sürecinin en basit tanımıdır. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verdi. Bu modelin varsayımına göre, adsorban yüzey homojendir ve tek tip bağlanma bölgesine sahiptir. Langmuir izotermiminin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

Langmuir izotermi, boyutsuzsabit ayırma faktörü veya denge parametresi R_L cinsinden ifade edilebilir (Jeyaseelan et al., 2018).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (8)$$

Tablo 1. Farklı R_L değerleri için izoterm fizibilitesi

(Table 1. Feasibility of isotherm for various R_L)

R_L	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişsiz
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinir

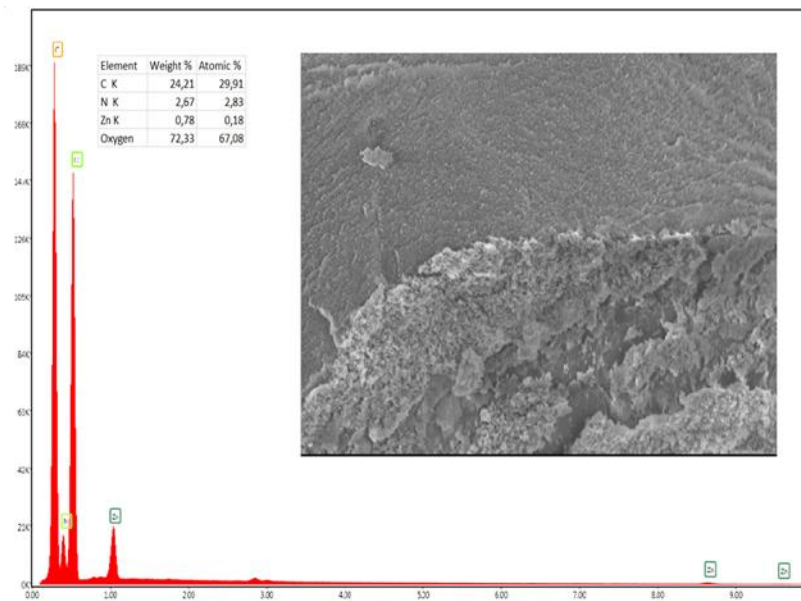
Freundlich izotermi, heterojen bir sistemin ideal olmayan adsorpsiyonunu ve tersinir adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimlerin eşlik ettiği aktif bölgelerin heterojen bir enerji dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyonu dikkate almaktadır (Freundlich, 1906; Ng et al., 2003). Freundlich denklemi aşağıdaki modeli şu şekilde temsil edilir:

$$\ln q_e = -\ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (9)$$

q_e : dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : denge konsantrasyonu (mg/L) K_L : Langmuir sabiti (adsorpsiyonun serbest enerjisiyle ilgili) (L/mg) burada K_F ve n , Freundlich sabitleridir ve K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}) adsorbann adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir.



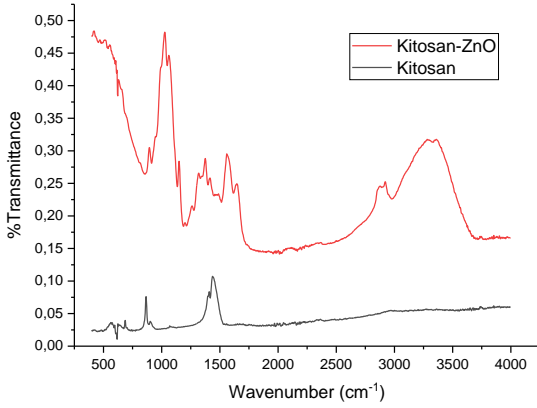
Şekil 1. Kitosan-ZnO'nun SEM görüntüsü ve EDX analizi

(Figure 1. SEM image and EDX analysis of Chitosan-ZnO)

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Karakterizasyon sonuçları

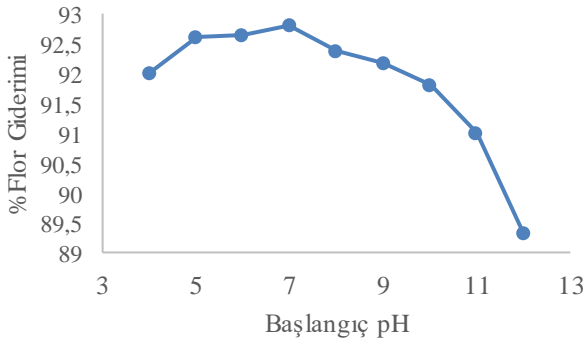
Hazırlanan ZnO katkılı Kitosanın flor adsorpsiyonundan önce SEM fotoğrafları ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de adsorbentın gözenekli yapısı net bir şekilde görülmektedir. Bununla beraber EDX analizinde ise Zn varlığı doğrulanmıştır. Hazırlanan adsorbentın Chitosan ve Chitosan/ZnO FT-IR analizleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Chitosan da FT-IR 3300 cm^{-1} piki -OH gruplarını, 3000 cm^{-1} -NH₂ titreşimini göstermektedir. CH₂ bükülmesi ve CH₃ simetrik deformasyonları, yaklaşık 1436 cm^{-1} bantların varlığı ile doğrulanmıştır (Alhosseini et al., 2012). Ch-ZnO FTIR spektrumunda, Zn-O bağının karakteristik gerilme moduna 400 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasında değişen önemli bir titreşim bandı görülür. 3400 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} bölgesindeki pikler O-H bağını göstermektedir (Nagaraju et al., 2017).



Şekil 2. Adsorbentın FT-IR spektrumları. (Figure 2. FT-IR spectrum of adsorbent)

3.2. Adsorpsiyon sonuçları

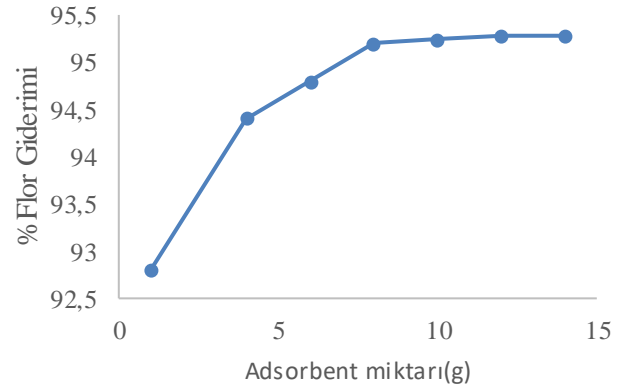
Adsorpsiyon deneylerinde ilk olarak pH etkisi araştırılmıştır. Buna göre 4-12 pH aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. pH, bir adsorbantın yüzey yükünün, çözeltideki adsorbat iyonizasyon derecesinin ve adsorbantın aktif bölgelerinde farklı fonksiyonel grupların ayrışmasının kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar. pH'in adsorpsiyon üzerine etkisi için yapılan deneyler 60 dakikalık temas süresinde, 25 mg/L konsantrasyonda ve 2 g/L adsorbent kütlesi şartlarında yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon oranı pH 7 de %92,8 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3. pH değişiminin % flor giderimine etkisi (Figure 3. Effect of pH change on % fluoride removal)

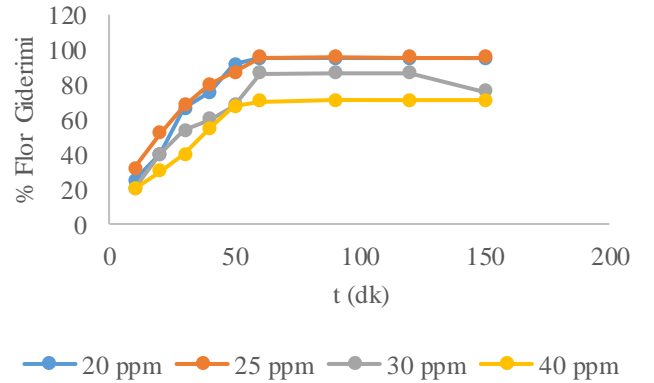
F⁻ bir anyondur ve Chitosan-ZnO adsorbentler için pH-ZPC'nin 7,8 olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, 7,8'in altında, adsorbentların yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve çözeltide anyonları çeker. Bu yüzden F⁻ iyonu düşük pH larda daha iyi adsorplanır. Şekil 4'te adsorbent miktarının flor adsorpsiyonu üzerine etkisi gösterilmiştir. Bu deney serisi pH 7 de, 2 saat adsorpsiyon süresinde 25 mg/L şartlarında gerçekleşmiştir.

Adsorbent miktarının flor giderimini üzerine etkisini bulabilmek için 25 mg/l flor konsantrasyonu, pH 7, 120 dk adsorpsiyon süresi şartlarında incelenmiştir. Buna göre adsorbent miktarı doğal olarak arttıkça adsorplanma miktarında artmıştır. Ancak 8 g/L adsorbent miktarından sonra artış hızı çok düşmüştür. Bu yüzden bundan sonraki deneylerde 8 g/L olarak belirlenmiştir ve %95,2 yüzde flor giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4. Adsorbent miktarının % flor giderimine etkisi (Figure 4. Effect of adsorbent amount on % fluoride removal)

Adsorpsiyon süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun Adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 5 'te verilmiştir. Bu çalışmalar pH 7'de, 8g/L adsorbent miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 60 dk sonrasında adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. Çünkü adsorbentler üzerinde bulunan aktif siteler dolması ve azalmasıdır. Bu sonuçlara göre en yüksek flor adsorplanması %95 ile 20 mg/L, en düşük adsorpsiyon %71 ile 40 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında olmuştur.



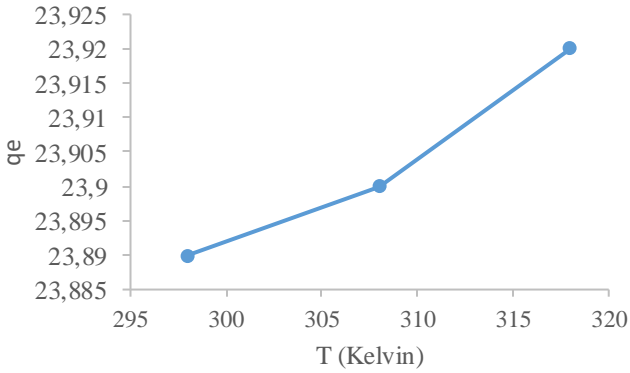
Şekil 5. Başlangıç konsantrasyonunun ve zamanın adsorpsiyona etkisi (Figure 5. Effect of initial concentration and time on adsorption)

3.3. Sıcaklığın etkisi ve termodinamik sonuçlar

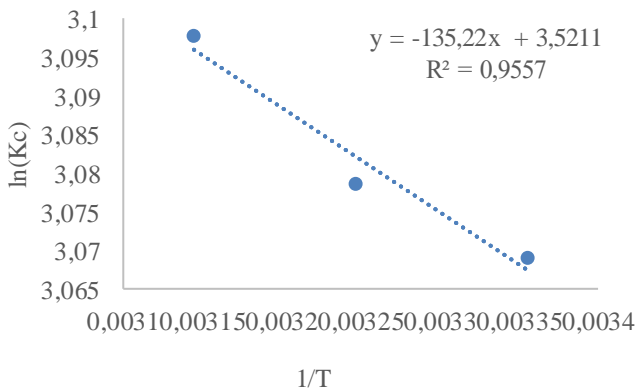
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 8 g/L adsorbent miktarı, 150 rpm çalkalama hızı ve 120 dk zaman ile gerçekleşmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 6 da verilmiştir. Adsorpsiyon miktarının zamanla çok azda olsa arttığı görülmüştür. $1/T$ ye karşı $\ln(K_c)$ Şekil 7'de gösterilmiştir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda ΔG 'nin (-7.5, -7.8 ve -8.1 kJ/mol) negatif değeri, reaksiyonların doğada kendiliğinden olduğu sonucunu çıkarılmıştır. Genellikle Fiziksel adsorpsiyon izotermi için, ΔG değerleri $-20 < \Delta G < 0$ (kJ/mol) içinde rapor edildi ve $-400 < \Delta G < -80$ (kJ/mol) kemisorpsiyon izoterm reaksiyonuna işaret edilmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça ΔG 'nin düştüğü gözlenmiştir, bu da daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun uygulanabilirliğini göstermektedir. Entalpinin ($\Delta H = 1.09$ kJ/mol) pozitif olması endotermik bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Entropinin ($\Delta S = 0.029$ kJ/mol) pozitif olması katı/çözelti arayüzünde adsorpsiyon çalışmaları sırasında rastgeleliğinin artacağını gösterir(Kavci et al., 2021).

Tablo 2. Flor adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri (Table 2. Thermodynamic parameters of fluorine adsorption)

T (Kelvin)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol K)
298	1.266	0.042	-11.25
308	1.266	0.042	-11.67
318	1.266	0.042	-12.09



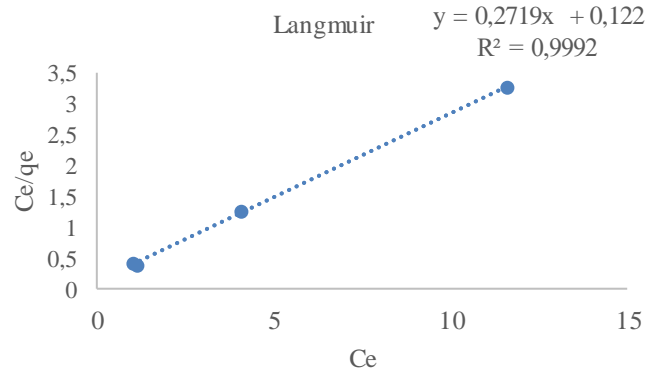
Şekil 6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi (Figure 6. Effect of temperature on adsorption)



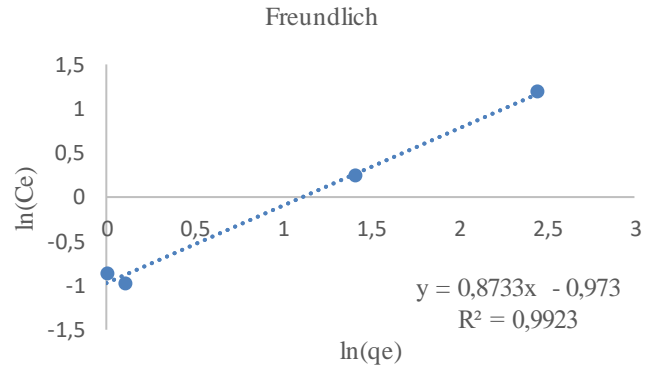
Şekil 7. $\ln(K_c)$ karşılık $1/T$ grafiği (Figure 7. $\ln(K_c)$ vs $1/T$ graph)

3.4. Adsorpsiyon İzoterm sonuçları

Hazırlanan Ch-ZnO adsorbentlerin flor adsorplama üzerine Langmuir ve Freundlich modelleri parametrelerinin değerleri ve grafikleri Tablo 3'te verilmiştir. Langmuir ve Freundlich modelleri birbiri le karşılaştırıldığında Langmuir $R^2=0.9992$ olduğu, Freundlich ($R^2=0.9923$) göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da bu adsorpsiyon mekanizmasının Langmuire uygun olduğunu göstermiştir. Bu da flor ile adsorbent yüzeyleri arasındaki adsorpsiyonun yüzeyde tek katmanlı bir kaplama olarak gerçekleştiğini gösterir. Bununla beraber R_L değerlerine bakıldığında 0.02 ile 0.01 arasında değiştiği görülmüştür bununuda adsorpsiyon için sadece uygun olduğunu gösterir(Kavci et al., 2021).



Şekil 8. Langmuir izoterm eğrisi (Figure 8. Langmuir isotherm curve)



Şekil 9. Freundlich izoterm eğrisi (Figure 9. Freundlich isotherm curve)

Tablo 3. İzoterm parametre değerleri (Table 3. Isotherm parameter values)

İzoterm	Parametreler	Değerleri
Langmuir	R^2	0.9992
	q_{max} (mg/g)	3.67
	K_L	2.27
Freundlich	R^2	0.9923
	K_F (L/mg)	9.39
	n	1.14

3. Sonuç

ZnO katkılı kitosan polimeri adsorbentleri sentezlendi. Elde edilen bu adsorbentlerle flor sulu çözeltilerinden giderimi üzerine çalışılmıştır. FT-IR analizi ile yapıların doğruluğu sağlanmıştır. SEM görüntüleri gözenekli yapıları görülmüştür. EDX analizinde ise ZnO varlığı tespit edilmiştir. Buna göre optimum pH 7 olarak bulunmuştur. pH 7' de en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiş ve sonrasında pH arttıkça adsorpsiyon önemli miktarda düşmüştür. Bu çalışmada adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon miktarı artmıştır. Ancak 8 g/L adsorbent miktarından sonra artış hızı çok düşmüştür. Bu yüzden en uygun adsorbent miktarı 8 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında 20 mg/L flor konsantrasyonunda %95 flor giderimi sağlanmıştır. Bu çalışmanın Langmuir isotherm modeline uygun olduğu ve $q_{max}=3,67$ mg/g olarak hesaplanmıştır.

Kaynakça

Alhosseini, S. N., Moztafzadeh, F., Mozafari, M., Asgari, S., Dodel, M., Samadikuchaksaraei, A., Kargozar, S., & Jalali, N. (2012). Synthesis and characterization of electrospun polyvinyl alcohol nanofibrous scaffolds modified by blending with chitosan for neural tissue engineering. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 25.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2), 26–38.

Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2009). Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 508–513.

Chatterjee, S., & Woo, S. H. (2009). The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1012–1018.

Crimi, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70.

Das, N., Pattanaik, P., & Das, R. (2005). Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(1), 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.045>

Fan, X., Parker, D. J., & Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37(20), 4929–4937. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.014>

Ghorai, S., & Pant, K. K. (2004). Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal*, 98(1), 165–173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.07.003>

Jaafari, K., Ruiz, T., Elmaleh, S., Coma, J., & Benkhouja, K. (2004). Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitosan gel beads to remove nitrate from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 99(2), 153–160.

Kavci, E., Erkmn, J., & Bingöl, M. S. (2021). Removal of methylene blue dye from aqueous solution using citric acid modified apricot stone. *Chemical Engineering Communications*, 1–16.

Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8(3), 203–226.

Li, Y.-H., Wang, S., Zhang, X., Wei, J., Xu, C., Luan, Z., & Wu, D. (2003). Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 38(3), 469–476. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01063-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01063-2)

Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., & Zhou, Z. (2007). Treatment of high fluoride concentration water by MgAl- CO_3 layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 41(7), 1534–1542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.033>

Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Garcia de la Cruz, R. F., Aragon-Piña, A., Martinez-Rosales, J. M., Guerrero-Coronado, R. M., & Fuentes-Rubio, L. (2007). Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), 9205–9212. <https://doi.org/10.1021/ie070023n>

Meenakshi, S., Sundaram, C. S., & Sukumar, R. (2008). Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 164–172. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.031>

Meenakshi, S., & Viswanathan, N. (2007). Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2), 438–450. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.032>

Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(4), 231–240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.02.001>

Nagaraju, G., Udayabhanu, Shivaraj, Prashanth, S. A., Shastri, M., Yathish, K. v, Anupama, C., & Rangappa, D. (2017). Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin*, 94, 54–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.043>

Roy, S., & Dass, G. (2013). Fluoride contamination in drinking water—a review. *Resour. Environ*, 3(3), 53–58.

Varma, A. J., Deshpande, S. v, & Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 77–93.

Xie, Y., Li, S., Wang, F., & Liu, G. (2010). Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 56–63.