



سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتایت عاملدار شده با متالوپورفیرین نئوبیوم (V) برای حذف انتخابی یون فلئوئورید از محیط‌های آبی

طاهره پورصابری^{۱*}، مصطفی حسنی سعدی^۲ و کامران ترکستانی^۳

* عضو هیات علمی گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، نویسنده مسئول مکاتبات: porsaberit@ripi.ir

^۲ اعضای هیات علمی گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۰۵/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۲/۱۰

چکیده

وجود مقادیر زیاد فلئوئورید در منابع آبی اثری زیان بار بر سلامتی انسان دارد. یک نانوجاذب مغناطیسی جدید از طریق اصلاح نانوذرات Fe_3O_4 توسط ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و متالوپورفیرین نئوبیوم (V) برای حذف یون‌های فلئوئورید از محلول‌های آبی تهیه شد. عاملدار کردن Fe_3O_4 بطریق شیمیائی و از طریق برهمکنش بین گروه‌های کربوکسیلیک متالوپورفیرین نئوبیوم (V) و گروه‌های آمین APTES نشانده شده بر سطح مگنتایت انجام شد. خصوصیات نانوجاذب حاصله توسط روش‌های پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. عملکرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در حذف یون‌های فلئوئورید برحسب pH، زمان تماس، میزان جاذب و اثر آنیون‌های موجود در محلول آبی انجام شد. تحت شرایط بهینه (pH: ۵/۵، زمان تماس: ۳۰ دقیقه و میزان جاذب: ۱۰۰ میلی گرم) بازده فلئوئورید زدائی ۹۴/۰٪ بدست آمد. بازیابی فلئوئورید جذب شده توسط NaOH امکان پذیر است و امکان استفاده‌ی مجدد از این نانوجاذب برای چهار دوره‌ی متوالی وجود دارد.

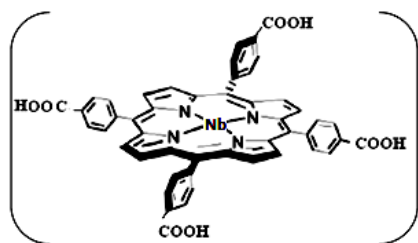
واژه‌های کلیدی: آلودگی آب؛ متالوپورفیرین؛ مگنتایت؛ اصلاح سطح؛ یون فلئوئورید

مقدمه

از آب‌ها و پساب‌ها به منظور حفظ سلامت عمومی و محیط زیست حائز اهمیت است. بسیاری از فعالیت‌های صنعتی مانند پالایشگاه‌ها، صنایع فولاد، ذوب آلومینیوم، و کارخانجات تولید نیمه‌هادی‌ها پساب‌هایی با مقادیر بالای فلئوئورید تولید می‌نمایند که باید فلئوئورزدائی شوند. روش‌های متعددی برای حذف فلئوئورید از آب گزارش شده است، از جمله رسوب دهی شیمیائی [Huang and Liu 1999]، رزین‌های تبادلگر یونی [Popat et. al 1999]، جذب سطحی [Meenakshi and

مقادیر اندک فلئوئورید در آب‌های آشامیدنی اثرات سودبخشی برای دندان‌ها و استخوان‌ها دارد؛ لیکن وجود مقادیر زیاد آن اثرات معکوسی از پوسیدگی دندان‌ها تا فلج شدن را به همراه دارد [Besten 1994, Norma Oficial Mexicana]. به همین دلیل سازمان بهداشت جهانی [World Health Organization, 1993] بیشترین میزان قابل قبول فلئوئورید در آب‌های آشامیدنی را ۱/۵ mg/L تعیین نموده است. بنابراین حذف مقادیر بالای فلئوئورید

خاص از خود نشان داده و در ساخت حسگرهای آنیونی کاربرد فراوان یافته‌اند؛ به عنوان مثال ایندیوم (III)-پورفیرین برای یون کلرید [Adriana et. al 2004]، منگنز (III)-پورفیرین برای یون تیوسیاناتات (SCN⁻) [Seo et. al 2004]، کبالت (III)-پورفیرین برای یون نیتريت (NO₂⁻) [Fagadar-Cosma et. al 2004] و آلومینیوم (Al³⁺) و زیرکونیوم (IV) (Zr⁴⁺)-پورفیرین برای یون فلئورید [Mitchell-Koch et. al 2006, Gorski et. al 2004, Malinowska et. al 2002] بکار رفته‌اند.



شکل ۱- ساختار شماتیک متالوپورفیرین استفاده شده در این تحقیق

در این کار نانومگنت جدیدی که متشکل از مگنتایت پوشش داده شده با ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و عاملدار شده با متالوپورفیرین نئوبیوم (V) است (شکل ۱) سنتز و برای حذف انتخابی فلئورید از محیط‌های آبی استفاده شد. اثر pH، زمان تماس، میزان جاذب و برخی آنیون‌های موجود در محلول بر جذب فلئورید بررسی شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیائی

کلرید فریک شش آبه (FeCl₃.6H₂O)، کلرید فروس چهار آبه (FeCl₂.4H₂O)، ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، دی کلرومتان (DCM)، N و N- دی متیل فرمأمید (DMF)، دی

[Joshi et. al 1992]، اسمز معکوس [Simons 1993]، الکترولیز [Adhikary et. al 1989] و دیالیز [Hichour et. al 2000]. از این میان به نظر می‌رسد روش‌های جذب سطحی بیشتر مورد توجه بوده و امکان حذف انتخابی را فراهم می‌آورند [Kundu and Gupta 2006, Onyango et. al 2007, Choy et. al 2004, Meenakshi and Maheshwari 2006].

در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات توجه خاصی را به خود جذب کرده و به علت داشتن ویژگی‌هایی مانند نسبت سطح به حجم بالایشان به طور گسترده‌ای به عنوان جاذب به کار رفته‌اند [Zhao et. al 2008]. از طرفی داشتن اندازه‌ی کوچک باعث مشکلاتی در جداسازی این نانوجاذب‌ها از بافت نمونه را ایجاد می‌نماید که کاربرد عملی آنها را محدود می‌کند. جداسازی مغناطیسی راه حل امید بخشی برای جداسازی‌های جامد- مایع فراهم می‌کند. در این حالت با استفاده از یک آهنربا نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر امکان اصلاح و عاملدار کردن این نانوذرات با لیگاندهائی^۱ که بطور انتخابی گونه‌ی موردنظر را از محیط جذب می‌نمایند، ابزار توانمندی را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم می‌آورد [Ma'mani et. al 2010, Ozmen et. al 2010, Huang and Hu 2008, Jainae et. al 2010, Jainae et. al 2010, Uheida et. al 2006, Mak and Chen 2004, Li et. al 2003, Mayo et. al 2007, Blaney et. al 2007, Hristovski et. al 2008].

متالوپورفیرین‌ها دسته‌ی مهمی از ترکیبات انتخابگرهای آنیونی محسوب می‌شوند [Biesaga et. al 2000, Sadeghi and Shamsipur 2000, Gupta et. al 2000, Vlasov et. al 1997] که بسته به نوع فلز مرکزی‌شان تمایل ویژه‌ای به آنیون

^۱ Ligands

• سنتز نانوذرات مغناطیسی: از روش هم‌رسوبی شیمیایی بهبود یافته طبق روش مایتی^۵ و همکارانش استفاده شد [Maity and Agrawal 2007]. مطابق این روش $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)_{(1:2)}$ در آب مقطر حل شدند. مخلوط حاصل تحت نیتروژن و دمای $80^\circ C$ به مدت یک ساعت همزده شد. سپس محلول آمونیاک قطره قطره اضافه شد، به مدت یک ساعت دیگر همزدن ادامه یافت و سپس تا دمای اتاق خنک شد. در نهایت ذرات Fe_3O_4 رسوب کرده با آب داغ شسته و بوسیله‌ی آهنربا جدا و خشک شدند. سیستم مورد استفاده برای سنتز در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- سیستم مورد استفاده برای سنتز نانوذرات مغناطیسی

• سنتز نانوذرات اصلاح شده: نانو ذرات Fe_3O_4 در محلول ۱:۱ اتانول- آب پراکنده شده و تحت نیتروژن APTES به آن اضافه شد. برای دستیابی به اصلاح سطح بهینه، نسبت مولی APTES به Fe_3O_4 ۱:۴ انتخاب شد [Shen et. al 2004]. سپس محلول تا دمای اتاق سرد شد. نانوذرات اصلاح

⁵ Maity

سیکلوهاگزایل کربو دی ایمید (DCHC)، متانول، آمونیاک، نیترات مرکوریک و نمک سدیم آنیون‌های مورد نظر از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. پورفیرین تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفین (TCPP) از شرکت سیگما- آلدردیج خریداری شد و کمپلکس فلزی آن با نئوبیوم (V) براساس روش توضیح داده شده در مراجع سنتز گردید [Mifune et. al 2003, Iwado et. al 1999 & 2000].

تجهیزات

کلیه آنالیزها در آزمایشگاه تحقیقاتی پژوهشگاه صنعت نفت انجام گرفت. طیف XRD نمونه‌های جامد در محدوده‌ی 2θ از $5-80^\circ$ با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس^۱ با تابش Cu-K α ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) گرفته شد. اندازه‌ی نانوذرات با دستگاه SEM مدل XL30 از شرکت فیلیپس بررسی شد. طیف‌های FTIR با طیف سنج مدل IFS88 ساخت شرکت بروکر^۲ گرفته شدند. اندازه‌گیری‌های pH با دستگاه pH متر متروم^۳ ۶۹۱ انجام شد. آنالیز آنیون‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی یونی مدل S1122 شرکت سایکم^۴ مجهز به ستون LCA A14 برای جداسازی آنیون‌ها با ابعاد $300 \times 250 \text{ mm}$ و آشکارساز هدایت سنج S3115 انجام شد.

سنتز نانوجاذب

سنتز نانوذرات Fe_3O_4 پیوند زده شده با گروه‌های مرکاپتو طی سه مرحله انجام شد:

¹ Philips

² Bruker

³ Metrohm

⁴ Sykam

۱۰۰ میلی لیتر اتانول) و دمای ستون ۷۰ درجه سانتی گراد.

بازده حذف فلئورید طبق معادله ی ۱ محاسبه می شود:

$$\text{بازده حذف فلئورید (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_R}{C_0} \right] \times 100$$

که C_0 و C_R به ترتیب غلظت های اولیه و نهائی یون فلئورید قبل و بعد از جداسازی می باشند.

اثر آنیون های موجود

در این مرحله یک آنیون دیگر (مانند نیترات، نیتريت، برومید و کلرید) در مجاورت یون فلئورید قرار گرفت تا اثر مزاحمت آن بر میزان جذب فلئورید توسط نانوجاذب بررسی شود. همچنین غلظت این یون مزاحم دو برابر فلئورید انتخاب شد.

احیای نانوجاذب

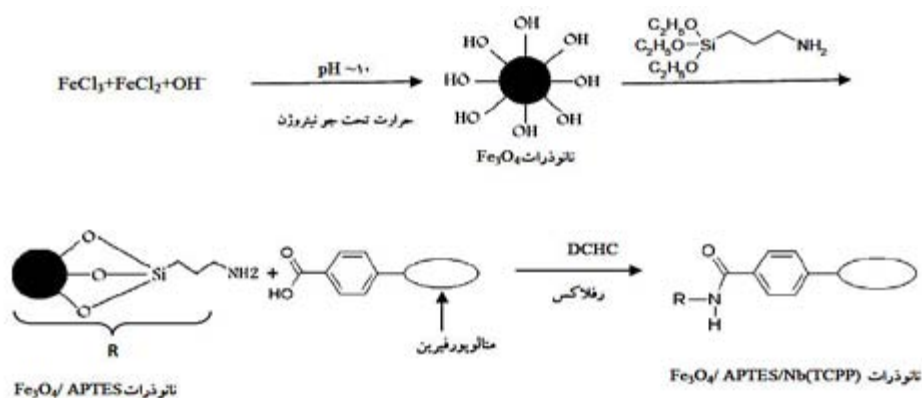
به منظور بررسی برگشت پذیری واکنش جذب فلئورید بر روی نانوجاذب، امکان احیای جاذب حاوی فلئورید بررسی شد. ۱۰ mL محلول حاوی یون فلئورید با غلظت ۱۰ mg/L با ۰/۱g نانوجاذب به مدت ۲۰min همزده شد و نانوذرات توسط آهنربا جدا شدند. نانوذرات جدا شده توسط ۵mL NaOH به عنوان محلول عاری ساز با غلظت های مختلف (۱ M - ۰/۲۵) با همزدن به مدت ۵min شسته شد. غلظت یون فلئورید در محلول صاف شده اندازه گیری شد و درصد واجذب محاسبه گردید.

شده با APTES با آهنربا جدا، با اتانول و آب مقط شسته و در دمای ۷۰ °C در خلا خشک شدند.

• سنتز نانوذرات عاملدار شده: نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ و DCHC به یک بالن ته گرد حاوی DMF تحت نیتروژن اضافه می شود. متالوپورفیرین نئوبوم (V) در DMF حل شده و قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد. مخلوط در دمای ۱۴۰ °C به مدت ۸ ساعت رفلاکس شد [مرفیلد ۱۹۶۳] و نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{Nb}(\text{TCPP})$ توسط آهنربا جدا شدند. برای حذف متالوپورفیرین هائی که بطور الکترواستاتیک به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ چسبیده اند، ذرات با DMF، DCM و متانول شسته شدند. شمائی از فرآیند اصلاح سطح در شکل ۳ آمده است.

فرآیند جذب

با مخلوط کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{Nb}(\text{TCPP})$ با محلول آبی حاوی فلئورید بررسی ها انجام شد. در یک ظرف دردار ۱۰ mL محلول آبی F^- با غلظت ۱۰ mg/L و ۱۰۰ mg پودر خشک نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{Nb}(\text{TCPP})$ اضافه شدند. ظرف در دمای اتاق و با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۲۰ min تکان داده شد. پس از جدا کردن نانوجاذب توسط آهنربا غلظت باقیمانده ی فلئورید در محلول فوقانی توسط کروماتوگرافی یونی با شرایط ذیل اندازه گیری شد: حجم تزریق ۵۰ میکرولیتر، شوینده مخلوط کربنات سدیم ۵ میلی مولار + ۰/۲% اصلاحگر (یک گرم ۴-هیدروکسی بنزونیتریل در



شکل ۳ - عاملدار کردن شیمیائی سطح مگنتایت با استفاده از APTES و متالوپورفیرین نئوبیوم (V)

برای نانوذره مغناطیسی مگنتایت، نوار جذبی قوی در 580 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O مگنتایت است (شکل ۶a). این پیوند شاخص پس از اصلاح با APTES و متالوپورفیرین هم دیده می‌شود. در مقایسه با نانوذرات مغناطیسی، مگنتایت پوشیده شده با APTES نوارهای جذبی در 2930 cm^{-1} و 2862 cm^{-1} دارند که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H گروه پروپیل آمین می‌باشند (شکل ۶b). از آنجاکه شبکه‌ی سیلیکائی از طریق پیوند Fe-O-Si به سطح ذرات می‌چسبد، ورود APTES به سطح نانوذرات Fe₃O₄ با مشاهده‌ی نوارهای 1030 cm^{-1} و 1115 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به Si-O-Si و Si-O-H می‌باشند اثبات می‌شود. دو نوار موجود در 3445 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} به ترتیب می‌توانند مربوط به ارتعاش کششی N-H و ارتعاش خمشی NH₂ باشند. طیف FTIR نانوذرات Fe₃O₄/APTES/Nb(TCPP) (شکل ۶c) پیکی در 1689 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به نوار کششی گروه آمید می‌باشد. این پیک اثبات می‌کند که متالوپورفیرین بطور کووالانسی و از طریق تشکیل پیوند آمیدی بین گروه‌های آمینی APTES و گروه‌های کربوکسیلیک پورفیرین به

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات

بررسی ساختار و اندازه‌ی ذرات توسط XRD و SEM به منظور بررسی خلوص فاز طیف XRD نانو ذرات Fe₃O₄ گرفته شد (شکل ۴) و با طیف مرجع مگنتایت (کارت شماره ۱۹-۶۲۹) از کمیته‌ی مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS^۱) مقایسه شد. طیف XRD نانوذرات مگنتایت سنتز شده همخوانی خوبی با طیف استاندارد Fe₃O₄ داشت.

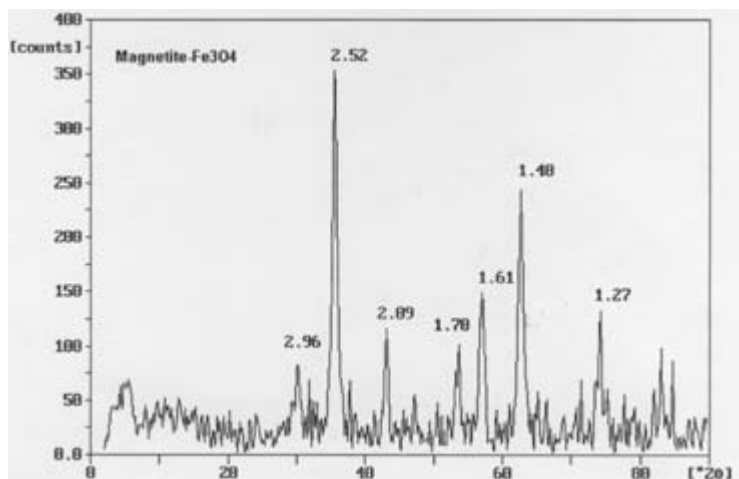
تصویر نانوجاذب سنتز شده توسط SEM بررسی شد (شکل ۵). اندازه‌ی متوسط ذرات $52 \pm 1/2 \text{ nm}$ تعیین شد. به این منظور اندازه‌گیری آماری و میانگیری از ۳۰۰ ذره انجام پذیرفت.

مطالعات FTIR

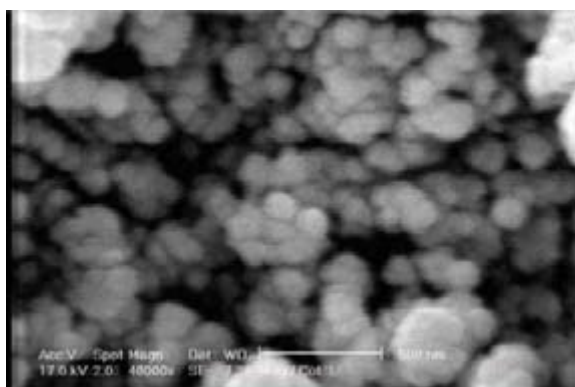
برای اثبات اینکه گروه‌های متالوپورفیرین به سطح نانوذره پیوند زده شده‌اند؛ طیف FTIR نانوذرات Fe₃O₄/APTES و Fe₃O₄/APTES/Nb(TCPP) گرفته شد (شکل ۶)

¹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

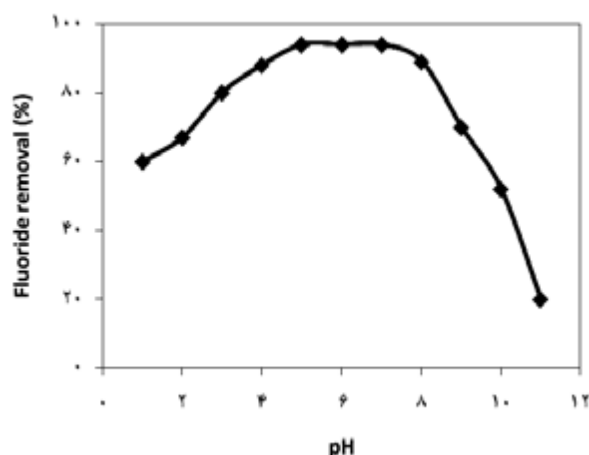
سطح نانوذرات چسبیده است. این طیف همچنین ارتعاش کششی C=C کربن‌های حلقه‌ی بنزنی را در 1500 cm^{-1} بصورت نوار ضعیفی نشان می‌دهد.



شکل ۴- طیف XRD نانوذرات مگنتایت سنتز شده



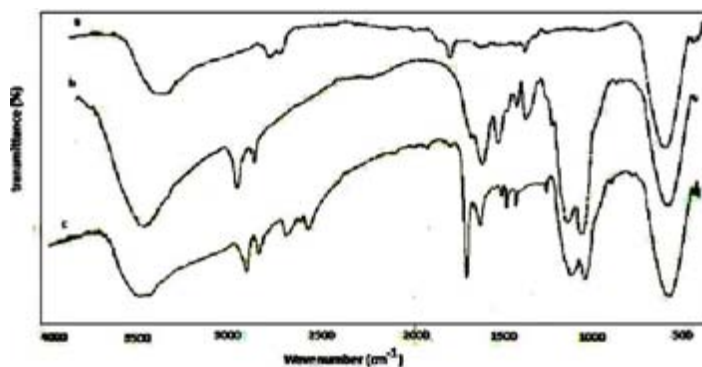
شکل ۵- تصویر SEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{Nb}(\text{TCPP})$



شکل ۶- طیف FTIR نانوذرات Fe_3O_4 ؛ (a) $Fe_3O_4/APTES/Nb(TCPP)$ ؛ (b) $Fe_3O_4/APTES$ ؛ (c)

مطالعات جذب
 اثر pH
 کارآئی جذب در محدوده‌ی pH ۱-۱۱ بررسی شد (شکل ۷). جذب فلوئورید ابتدا با افزایش pH داشته و در محدوده‌ی pH ۵-۷ به بیشترین مقدار خود رسیده و در pH های قلیائی کاهش می‌یابد. در pH های اسیدی به علت فلززدائی جزئی متالوپورفیرین حذف فلوئورید کاهش می‌یابد. چنین روندی در کارهای مشابه که در آن از یک متالوپورفیرین استفاده شده بود نیز مشاهده شده است [Morehouset and Neta 1984, Egorov et. al 2002]. کاهش حذف فلوئورید در pH های قلیائی می‌تواند مربوط به رقابت آنیون هیدروکسید باشد.

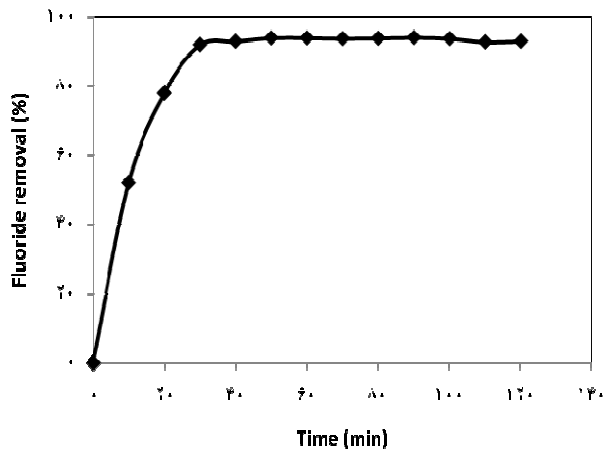
مطالعات جذب
 اثر pH
 کارآئی جذب در محدوده‌ی pH ۱-۱۱ بررسی شد (شکل ۷). جذب فلوئورید ابتدا با افزایش pH داشته و در محدوده‌ی pH ۵-۷ به بیشترین مقدار خود رسیده و در pH های قلیائی کاهش می‌یابد. در pH های اسیدی به علت فلززدائی جزئی



شکل ۷- اثر pH بر حذف فلوئورید

شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زمان تماس بهینه ۳۰ min است که در آن تقریباً ۹۴٪ فلوئورید حذف شده است.

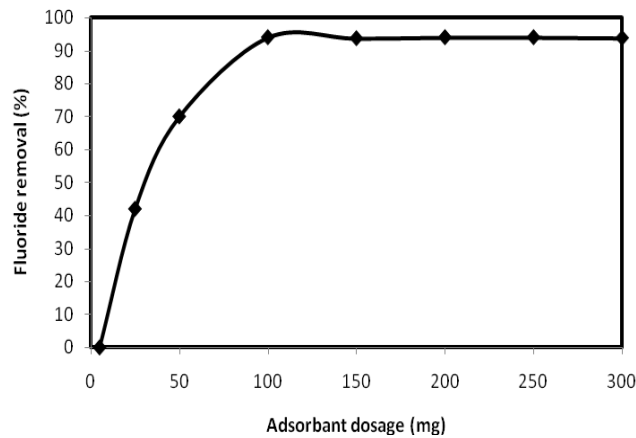
اثر زمان تماس
 وابستگی زمانی حذف فلوئورید از محلول‌های آبی به زمان تماس از ۱ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی و نتایج در



شکل ۸- اثر زمان تماس بر حذف فلئورید

میزان جاذب درصد حذف یون فلئورید را افزایش می‌دهد و این میزان در ۱۰۰ mg جاذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

اثر میزان جاذب
اثر میزان جاذب (۵-۳۰۰ mg) بر حذف یون فلئورید از یک محلول ۱۰ mg/L بررسی شد. همانگونه که در شکل ۹ دیده می‌شود افزایش



شکل ۹- اثر میزان جاذب بر حذف فلئورید

اینکه حضور این آنیون‌ها می‌تواند بر حذف فلئورید تأثیرگذار باشد، اثر برخی آنیون‌های

اثر آنیون‌های رقیب
بسته به نوع منبع آب ممکن است بیش از یک آنیون در محیط وجود داشته باشند. با توجه به

همزیست بر حذف فلئورید توسط نانوجاذب پیشنهادی بررسی شد (جدول ۱).

جدول ۱- اثر آنیون‌های همزیست بر حذف F^- توسط نانوجاذب پیشنهادی

میزان حذف F^- (%)	آنیون‌های موجود در محلول
۹۴/۰	فقط F^-
۹۰/۸	$F^- + NO_3^-$
۸۹/۰	$F^- + NO_2^-$
۹۰/۳	$F^- + Cl^-$
۸۸/۲	$F^- + Br^-$

برای استفاده‌ی مکرر از نانوجاذب $Fe_3O_4/APTES/Nb(TCPP)$ لازم است یون‌های فلئورید جذب شده تحت شرایط مناسب واجذب شوند؛ در غیر اینصورت نانوجاذب به تدریج یون‌های فلئورید را جمع کرده و سرانجام اشباع می‌شود. در این کار واجذب یون‌های فلئورید با غلظت‌های مختلف NaOH به عنوان شوینده انجام شد و بیشترین بازیافت F^- با غلظت ۰/۵M آن بدست آمد (جدول ۲).

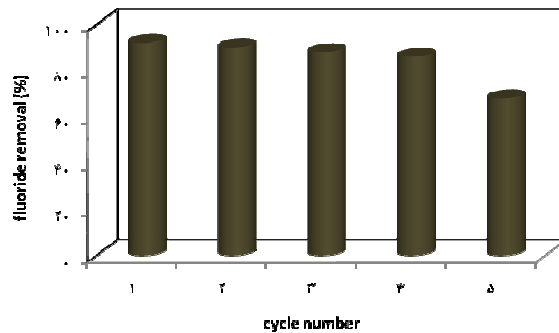
همانطور که ملاحظه می‌شود درصد حذف F^- در حضور آنیون‌های همزیست در محدوده‌ی ۹۰/۸-۸۸/۲٪ می‌باشد. این مقدار نزدیک به ۹۴/۰٪ است که به محلول فقط حاوی فلئورید تعلق دارد. بنابراین آنیون‌های مذکور اثر اندکی بر حذف فلئورید توسط نانوجاذب پیشنهادی دارند. این مسئله بعلت برهمکنش انتخابی متالوپورفیرین استفاده شده با یون فلئورید باشد. بازیافت یون فلئورید و امکان استفاده‌ی مجدد از نانوجاذب

جدول ۲ - داده‌های واجذب F^- با استفاده از غلظت‌های مختلف NaOH به عنوان شوینده

درصد بازیافت F^-	غلظت NaOH (M)
۴۴/۳	۰/۱
۷۰/۰	۰/۲۵
۹۷/۶	۰/۵
۸۴/۳	۰/۷۵
۷۲/۲	۱/۰

چندانی نداشته (شکل ۱۰) که نشان‌دهنده‌ی امکان بازیافت و استفاده‌ی مکرر این نانوجاذب می‌باشد.

پس از نخستین احیاء، مطالعات جذب تکرار، سپس نانوجاذب مجدداً بازیابی و استفاده شد. پس از چهار تکرار متوالی میزان حذف فلئورید تغییر



شکل ۱۰- بازده حذف فلئورید پس از پنج تکرار متوالی

نتیجه گیری

در این مطالعه هدف سنتز آهنربای نانویی بود که حاوی گروه‌های متالوپورفیرین بوده و تمایل خوبی نسبت به یون فلئورید از خود نشان می‌داد. حال خصلت مغناطیسی نانوجاذب باعث سهولت در جداسازی با استفاده از یک آهنربا می‌شد و برهمکنش انتخابی بخش متالوپورفیرینی آن با یون فلئورید باعث داشتن جداسازی گزینشی در محیط‌های آبی می‌گردید. نتایج اصلی این مطالعه بصورت زیر فهرست می‌شوند:

- ✓ حذف فلئورید سریع بوده بطوریکه ۹۴٪ فلئورید طی ۳۰ min حذف شد.
- ✓ حذف فلئورید به pH وابسته است بطوریکه در محدوده‌ی ۵-۷ افزایش داشته اما قبل و پس از آن کاهش می‌یافت.
- ✓ حضور آنیون‌های همزیست اثر قابل توجهی بر بازده حذف فلئورید ندارد.
- ✓ نانوجاذب حاوی فلئورید تا چهار مرحله قابل بازیابی و استفاده مجدد بود.

فهرست منابع

- 1) Besten D. 1994. Dental Fluorosis: Its Use as a Biomarker. *Adv. Dent. Res.* 8 (1), 105-110.
- 2) Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA1.1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consuma humano. Limites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilizacion. Mexico, D.F. Diario Oficial de la Federacion CVIII 13, 18 de Enero de 1996.
- 3) World Health Organization (WHO). 1993. Guidelines for Drinking Water Quality, vol.1, 2nd ed., World Health Organization, Geneva.
- 5) Huang C. J. and Liu J. C. 1999. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Res.*, 33 (16), 3403-3412.
- 6) Popat K. M. Anand P. S. and Dasare B. D. 1994. Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger. *React. Polym.*, 23 (1), 23-32.
- 7) Meenakshi S. and Viswanathan N. 2007. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2), 438-450.
- 8) Joshi S. V. Mehta S. H. Rao A. P. and Rao A. V. 1992. Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments. *Water Treat.*, 7, 207-211.
- 9) Simons R. 1993. Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination*, 89 (3), 325-341.
- 10) Adhikary S. K. Tipnis U. K. Harkare W. P. and Govindan K. P. 1989. Defluoridation during desalination of

- 20) Jainae K. Sanuwong K. Nuangjamnong J. Sukpirom, N. Unob F. 2010 Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethyl thio)propylthio)ethanamine. *Chemical Engineering Journal*, 160, 586–593.
- 21) Uheida A. Salazar-Alvarez G. Bj E. Yu Z. Muhammed M. 2006. Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 298, 501-507.
- 22) Mak S. Y. and Chen D. H. 2004 Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes Pigments*, 61, 93-98.
- 23) Li P. Miser D. Rabiei S. Yadav R. T. and Hajaligol M. R. 2003. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *Appl. Catal. B: Environ.*, 43 (2), 151-162.
- 24) Mayo J. T. Yavuz C. Yean S. Cong L. Shipley H. Yu W. Falkner J. Kan A. Tomson M. and Colvin V.L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, 71-75.
- 25) Blaney L. M. Cinar S. Sen Gupta A.K. 2007. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.*, 41, 1603-1613.
- 26) Hristovski K. Westerhoff P. Moller T. Sylvester P. Condit W. and Mash H. 2008. Simultaneous removal of perchlorate and arsenate by ion-exchange media modified with nanostructured iron (hydr)oxide. *J. Hazard. Mater.*, 152, 397-406.
- 27) Biesaga M. Pyrzynska K. and Trojanowicz M. 2000. Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta*, 50, 209-224.
- 28) Gupta V. K. Jain A. K. Singh L. P. and Khurana U. 1997. Porphyrins as carrier in PVC based membrane potentiometric sensors for nickel(II). *Anal. Chim. Acta*, 355, 33-41.
- 29) Sadeghi S. and Shamsipur M. 2000. Lead(II)-Selective Membrane Electrode Based on Tetraphenylporphyrin. *Anal. Lett.*, 33, 17-28.
- 30) Gupta V. K. Jain A. K. and Mangla R. 2000. Protoporphyrin IX dimethyl ester as active material in PVC matrix membranes for the fabrication of zinc(II) brackish water by electrodialysis. *Desalination*, 71 (3), 301–312.
- 11) Hichour M. Persin F. Sandeaux J. and Gavach, C. 2000. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. *Sep. Purif. Technol.*, 18 (1), 1– 11.
- 12) Kundu S. and Gupta A. K. 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.*, 122, 93–106.
- 13) Onyango M. S. Kuchar D. Kubota M. and Matsuda, H. 2007. Adsorptive Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution Using Synthetic Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (3), 894–900.
- 14) Choy K. K. H. Porter J. F. and McKay G. 2004. Film–pore diffusion models— analytical and numerical solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 59 (3), 501–512.
- 15) Meenakshi S. and Maheshwari R. C. 2006. Fluoride in drinking water and its removal. *J. Hazard. Mater.*, 137, 456–463.
- 16) Zhao X. L. Shi Y. L. Cai, Y. Q. and Mou S. F. 2008. Cetyl trimethyl ammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the pre-concentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environ. Sci. Technol.* 1139, 178– 184.
- 17) Ma'mani L. Sheykhan M. Heydari A. Faraji M. and Yamimni Y. 2010. Sulfonic acid supported on hydroxyapatite-encapsulated-γ-Fe₂O₃ nanocrystallites as a magnetically Brønsted acid for N-formylation of amines. *Applied Catalysis A: General*, 377, 64-69.
- 18) Ozmen M. Can K. Arslan G. Tor A. Cengeloglu Y. Ersoz M. 2010. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Desalination*, 254, 162–169.
- 19) Huang C. and Hu B. 2008. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ-mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 437–444.

- 38) Mifune M. Sugimoto k. Iwado A. Akizawa H. Motohashi N. Saito Y. 2003. Flow Injection Analysis of Hydrogen Peroxide Using Glass-Beads Modified with Manganese(III)-Tetra(4-carboxyphenyl)porphine Derivative and Its Analytical Application to the Determination of Serum Glucose. *Anal. Sci.*, 19 (4), 569-573.
- 39) Iwado A. Mifune M. Kato J. Oda J. Chikuma M. Motohashi N. and Saito Y. 2000. Catalytic Activity of Anion-Exchange Resins Modified with Metal-Porphine in Oxidative Reactions of Phenols. *Chem. Pharm. Bull.*, 48 (11), 1831-1832.
- 40) Iwado A. Mifune M. Hazawa T. Mukuno T. Oda J. Motohashi N. and Saito Y. 1999. Peroxidase-Like Activity of Ion Exchange Resins Modified with Metal-Porphine in Fluorescent Flow Injection Analysis. *Anal. Sci.*, 15 (9), 841-846.
- 41) Maity D. and Agrawal D. C. 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J. Magn. Mater.*, 308 (1), 46-55.
- 42) Shen X. C. Fang X. Z. Zhou Y. H. and Liang H. 2004. Synthesis and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Chem. Lett.*, 33, 1468-1469.
- 43) Merrifield R. B. S. 1963. Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2149-2154.
- 44) Morehouse K. M. Neta P. 1984. Kinetics of demetalation of manganese (II) porphyrins in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 88, 31, 18-3120.
- 45) Egorov V. V. Rakhman'ko E. M. Rat'ko A. A. 2002. Metalloporphyrin-Based Anion-Selective Electrodes with Unusual Selectivity. *J. Anal. Chem.*, 57, 46-53.
- selective sensor. *Sens. Actuators B*, 76, 617-623.
- 31) Vlasov Y. U. Legin A. and Rudnitskaya A. 1997. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions. *Sens. Actuators B*, 44, 532-537.
- 32) Adriana M. Pimenta Alberto N. Araújo Maria Conceição B. S. Montenegro M. Celio Pasquini Jarbas J. R. Rohwedder Ivo M. Raimundo Jr. 2004. Chloride-selective membrane electrodes and optodes based on an indium(III) porphyrin for the determination of chloride in a sequential injection analysis system, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36, 49-55
- 33) Seo H. R. Lee H. K. and Jeon S. 2004. Improved Thiocyanate-Selective Electrode Based on Tetra(trimethylphenyl)-porphyrinato Manganese (III) Chloride: The Electronic and pH Effects. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (10), 1484-1488.
- 34) Fagadar-Cosma E. Vlascici D. Fagadar-Cosma G. Bizerea O. and Chiriac A. 2004. The study of the electrochemical behaviour of metallo-porphyrins with Co(II) and Co(III). Nitrite-selective electrode based on [5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrinato-N21, N22, N23, N24]Co(III) chloride. *Rev. Chim.*, 55, 882-885.
- 35) Mitchell-Koch J. T. Pietrzak M. Malinowska E. and Meyerhoff M. E. 2006. Aluminum (III) Porphyrins as Ionophores for Fluoride Selective Polymeric Membrane Electrodes. *Electroanalysis*, 18, 551-557.
- 36) Gorski L. Meyerhoff M. E. Malinowska E. 2004. Polymeric membrane electrodes with enhanced fluoride selectivity using Zr(IV)-porphyrins functioning as neutral carriers. *Talanta*, 63, 101-107.
- 37) Malinowska E. Górski L. and Meyerhoff M. E. 2002. Zirconium (IV)-porphyrins as novel ionophores for fluoride-selective polymeric membrane electrodes. *Anal. Chim. Acta*, 468, 133-141.