

Modified shrimp-shell chitosan: Synthesis, characterization and application for phosphate removal from wastewater

Khadijeh Amirsadat¹, Hakimeh Sharififard^{1,*}, Asghar Lashanizadegan¹

¹ Department of Chemical Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran, Email: hakimeh.sharifi@gmail.com

Abstract

Phosphate removal from polluted waters is one of the most important environmental problems. This study aimed to remove phosphate from municipal wastewater by a ternary composite of shrimp shell-chitosan/activated carbon/iron nanoparticles synthesized via the sonochemical method. Chitosan was synthesized from shrimp shell via sonochemical method and then modified using orange peel-activated carbon via synthesis of a ternary composite of chitosan/activated carbon/iron nanoparticles (CACIC). Identification of the composite functional groups, the morphology of its surface and pores, and porosity properties were investigated by FTIR, SEM, and BET techniques. The effect of solution pH (1-6), adsorbent amount (0.05-0.15 g), and pollutant concentration (20-100 mg/L) on the adsorption operation was investigated and the optimal operating conditions were determined using the Central Composite Design (CCD). Pseudo-first-degree, pseudo-second-degree, intra-particle diffusion, and Boyd kinetic patterns were utilized to portray the kinetic data, as well as the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevitch isotherms to describe the adsorption equilibrium data. The results offered that the adsorption confirmed the pseudo-second-degree kinetics ($R^2=1$). Also, among the studied isotherms, the Langmuir pattern described well the phosphate adsorption upon the composite ($R^2=0.9996$) and the maximum adsorption valence was 312.5 mg of phosphate /g composite. The optimum pH of phosphate uptake was 5.92. The amount of phosphate adsorbed by CACIC under optimal conditions was 97.05 mg/g. In general, it can be said that the composite of chitosan/orange peel-activated carbon/iron nanoparticles performs well in the process of phosphate ion adsorption in discontinuous adsorption.

Keywords: Phosphate, Chitosan, Activated carbon, Domestic wastewater.

کیتوزان پوست میگو اصلاح شده: سنتز، شناسایی و کاربرد برای حذف فسفات از فاضلاب

خدیجه امیر سادات^۱، حکیمه شریفی فرد^{۱*}، اصغر لشنی زادگان^۲

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۳ دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

* Hakimeh.sharifi@gmail.com

چکیده

حذف فسفات از آب های آلوده یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی است. هدف در این مطالعه حذف فسفات از پساب شهری توسط کامپوزیت سه جزئی کیتوزان پوست میگو/کربن فعال/نانوذرات آهن سنتز شده از طریق روش سونو شیمیایی بود. کیتوزان از پوست میگو از طریق روش سونوشیمیایی سنتز شد و سپس با استفاده از کربن فعال شده پوست پرتقال از طریق سنتز کامپوزیت سه جزئی کیتوزان/کربن فعال/نانوذرات آهن (CACIC^۲) اصلاح شد. شناسایی گروه های عاملی کامپوزیت، مورفولوژی سطح و منافذ آن و خواص تخلخل با تکنیک های SEM، FTIR و BET مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH محلول (۱-۶)، مقدار جاذب (۰/۰۵-۰/۱۵ گرم) و غلظت آلاینده (۱۰۰-۲۰ mg/L) بر عملیات جذب بررسی شد و شرایط عملیاتی بهینه با استفاده از طرح مرکب مرکزی تعیین شد. الگوهای جنبشی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره و بوید برای به تصویر کشیدن داده های جنبشی و همچنین ایزوترم های فروندلیچ، لانگمویر، و دوینین-رادوشکویچ برای تحلیل تعادل داده های جذب مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که جذب سینتیک شبه درجه دوم را تایید می کند ($R^2=1$). همچنین در بین ایزوترم های مورد مطالعه، الگوی لانگمویر به خوبی جذب فسفات روی کامپوزیت را توصیف کرد ($R^2=0/9996$) و حداکثر ظرفیت جذب ۳۱۲/۵ میلی گرم بر گرم کامپوزیت بود. pH بهینه جذب فسفات ۵/۹۲ بود. میزان فسفات جذب شده توسط CACIC در شرایط بهینه برابر با ۹۷/۰۵ mg/g بدست آمد. به طور کلی می توان گفت که کامپوزیت کیتوزان/کربن فعال پوست پرتقال/نانوذرات آهن عملکرد خوبی در فرآیند جذب یون فسفات در فرآیند جذب ناپیوسته دارد.

کلمات کلیدی: فسفات، کیتوزان، کربن فعال، فاضلاب شهری

^۱ یاسوج، دانشگاه یاسوج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، ۰۷۴۳۱۰۰۵۰۶۷، Hakimeh.sharifi@gmail.com

^۲ Chitosan/Activated Carbon/Iron NPs Composite (CACIC)

۱. مقدمه

امروزه گسترش شهرنشینی، پیدایش صنایع مختلف، افزایش سطح رفاه اجتماعی و سایر عوامل آسیب‌های جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کرده است. جنگل زدایی، ریختن پساب‌های شهری و صنعتی به رودخانه‌ها و دریاها، تخریب لایه اوزون به دلیل ورود کلروفلوئوروکربن‌ها، تغییرات اقلیمی در دهه‌های اخیر، کمبود منابع آب مایع و عوامل دیگر، امروزه توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است [۱، ۲]. فاضلاب شهری و صنعتی یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده است که در صورت عدم تصفیه، آسیب‌های جبران‌ناپذیری به محیط زیست به ویژه منابع آب وارد می‌کند [۳]. فسفات یکی از آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های خانگی است که به دلیل کاربردهایی مانند فعالیت‌های بهداشتی انسان، استفاده از محصولات پاک‌کننده و یا جداسازی از سنگ معدن وارد فاضلاب‌های خانگی و در نهایت وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود [۴]. فسفر می‌تواند به اشکال مختلف در فاضلاب وجود داشته باشد که از نظر فیزیکی به دو قسمت محلول و نامحلول و از نظر شیمیایی به ارتو فسفات، پلی فسفات و فسفر آلی تقسیم می‌شود. به طور متوسط سالانه حدود ۵۰۰ تا ۱۱۰۰ گرم فسفر وارد محیط می‌شود [۵]. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران حد مجاز فسفات آب آشامیدنی را 0.2 mg/L و حد مجاز فسفات در پساب‌ها برای تخلیه به آب‌های سطحی را حداکثر 6 mg/L مشخص کرده است [۶]. یکی دیگر از مهم‌ترین معضلات زیست محیطی مربوط به آب‌های راکد، کاهش منابع آب است. فسفات‌ها یکی از عوامل اصلی ایجاد و کنترل پدیده اوتروفیکاسیون در منابع آبی هستند. این پدیده منجر به رشد فراوان گیاهان آبی، رشد جلبک‌ها و عدم تعادل موجودات در منابع آبی می‌شود. بنابراین حذف فسفات‌ها از محلول‌های آبی برای جلوگیری از اوتروفیکاسیون و حفظ کیفیت منابع محدود آب شیرین به ویژه در مناطق نزدیک به مناطق شهری ضروری است [۷].

مطالعات در سال‌های اخیر نشان داده است که پدیده جذب یک روش راحت، آسان و ارزان برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها است [۸]. در این روش با کمک یک جاذب منحصر به فرد می‌توان از ورود آلاینده‌های فسفاته به منابع آبی جلوگیری کرد. محققان گزارش کرده‌اند که جاذب‌هایی مانند نانو کیتوزان اصلاح شده با لانتانیم [۹]، کربن فعال شده با گاس نیشکر [۱۰]، خاک زرد و قرمز آذربایجان غربی و شکل اصلاح شده آن با EDTA [۱۱]، کیتوزان نانومغناطیسی [۱۲]، کلینوپتیلولیت اصلاح شده [۱۲، ۱۳]، خاکستر استخوان [۱۴]، فیبر کربن فعال حاوی اکسید لانتانیم [۱۵]، کربن فعال گرانولی [۱۶]، کامپوزیت نانوذرات کربن فعال سیلیس، کائولن و کیک زیتون [۱۷] برای حذف فسفات استفاده شده است. کیتوزان یک پلیمر طبیعی است که از پوسته سخت پوستان دریایی، از جمله میگو، استخراج می‌شود که از استیل زدایی کیتین به دست می‌آید. کیتوزان و کیتین دارای ویژگی‌های قابل توجه از جمله خاصیت زیست تخریب‌پذیری بالا، سازگاری بالا با محیط زیست، خواص ضد میکروبی مناسب و سمیت کم هستند. این ویژگی‌ها باعث کاربرد گسترده آنها در صنایع مختلف از جمله کشاورزی، پزشکی و داروسازی و صنعت تصفیه آب شده است. در ساختار شیمیایی کیتوزان، گروه‌های هیدروکسیل و آمین وجود دارد که می‌توانند به عنوان محل جذب عمل کرده و با آلاینده‌های مختلف برهم‌کنش داشته و آنها را جذب کنند [۱۸]. کیتوزان دو مشکل مهم دارد که کاربردهای آن را محدود می‌کند، از جمله مقاومت مکانیکی کم و مقاومت شیمیایی کم (حل شدن در محیط اسیدی). یکی از راه‌های پیشنهادی برای حل این مشکلات، تهیه کامپوزیت آن با موادی با مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا مانند کربن فعال است. کربن فعال همچنین دارای سطح ویژه و تخلخل بسیار بالایی است که استفاده از آن در صنعت تصفیه آب به عنوان جاذب بسیار مهم است. یکی دیگر از مزایای کربن فعال این است که می‌توان آن را از زباله‌های جامد کشاورزی و صنعتی که محتوای کربن بالایی دارند، سنتز کرد [۲۰-۱۹].

اهمیت این تحقیق استفاده از مواد طبیعی برای حذف آلاینده‌های فسفات از پساب در شرایط محیطی و کاهش اثرات زیست محیطی آن است. کیتوزان از پوسته میگو به روش سونو شیمیایی سنتز شد [۲۰]. پوست پرتقال از طریق فعال سازی شیمیایی به کربن فعال تبدیل شد [۱۹]. کامپوزیت کیتوزان/کربن فعال/نانوذرات آهن (CACIC) به روش سونوشیمیایی تولید شد و به عنوان جاذب برای حذف فسفات از محیط آبی در فرآیند جذب ناپیوسته استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱: مواد

هیدروکسید سدیم به عنوان فعال‌کننده پوست پرتقال، فسفات سدیم برای تهیه محلول حاوی یون‌های فسفات، کلرید آهن جهت سنتز کامپوزیت، هیدروکسید سدیم جامد و اسید کلریدریک (۳۷٪) برای تنظیم pH و سنتز کیتوزان و کربن فعال، اسید سالیسیلیک، و اتانول برای سنتز کیتوزان در این پژوهش استفاده شدند. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده توسط Merck ارائه شده است.

۲-۲: سنتز و تعیین خواص مواد

۲-۲-۱: سنتز کربن فعال از پوست پرتقال

پوست پرتقال جمع آوری شده با آب مقطر شسته و در آفتاب خشک شد. مواد پس از آسیاب شدن، با استفاده از الک‌های آزمایشگاهی با اندازه مش ۲۰ تا ۳۰ الک شد. پودر پوست پرتقال آماده شده به مدت ۳ ساعت (به کمک همزن مکانیکی) در تماس با هیدروکسید سدیم (به عنوان عامل فعال‌ساز) با نسبت جرمی ۴:۱ (مقدار وزن فعال‌ساز ۴ برابر مقدار ماده اولیه) قرار گرفت (در سیستم به اندازه‌ای که هیدروکسید سدیم حل شود، آب مقطر ریخته شد). پودر پوست پرتقال آغشته به هیدروکسید سدیم، پس از خشک شدن در آون با دمای 110°C ، در ظرف فولادی ضد زنگ قرار داده شد و ظرف در معرض اتمسفر نیتروژن (۱ ساعت) قرار گرفت و سپس شیرهای خروجی آن محکم بسته شد و به مدت ۲/۵ ساعت در کوره الکتریکی در دمای 400°C درجه سانتیگراد قرار گرفت. پس از خنک شدن تا دمای محیط، کربن فعال تولید شده چند بار توسط آب مقطر جوشیده شسته شد و سپس با استفاده از آون در دمای 110°C خشک شد [۱۹]. میزان خاکستر کربن فعال سنتز شده مطابق روش ارائه شده در مرجع [۱۹] اندازه‌گیری شد و برابر با ۲/۸۳٪ بدست آمد.

۲-۲-۲: سنتز کیتوزان از پوست میگو

ابتدا پوسته‌های میگو جمع آوری شده با آب کاملاً شسته و پوسته‌های مرطوب در معرض نور خورشید قرار داده شدند تا خشک شوند. پوسته میگوی خشک شده با آسیاب خانگی کاملاً آسیاب شد. ۱۰۰ گرم پوست میگوی آسیاب شده به مدت ۴ ساعت در اسید سالیسیلیک خیسانده شد. به منظور حذف مواد معدنی از پوسته‌ها، آنها در ۱۰۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۷ درصد وزنی در دمای اتاق غوطه ور شدند و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت فراصوت (توان: ۱۸۰ وات، فرکانس ۴۰ kHz) فرکانس: قرار گرفتند. پس از سانتریفیوژ کردن، پوسته‌ها با آب (دیونیزه) شسته شدند. فرآیند شستشو تا زمانی که pH آب حاصل از شستشو ثابت شود ادامه یافت. در ادامه به منظور پروتئین-زدایی از پوسته‌های دمینرالیزه شده، این پوسته‌ها در ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم (۱۰ درصد وزنی) قرار داده و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفتند. پوسته‌های پروتئین زدایی شده به مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵ درصد قرار داده شدند و پس از فیلتراسیون، باقیمانده (کیتین) مجدداً با آب مقطر شستشو داده شد. کیتین به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای 60°C خشک شد. برای تهیه کیتوزان از کیتین، ۱۰ گرم کیتین در محلول هیدروکسید سدیم ۴۰ درصد در دمای 65°C به مدت ۳ ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت، کیتوزان به دست آمده تا pH حدود ۷ شسته شد و سپس در آون با دمای 60°C خشک شد [۲۰]. درجه استیل‌زدایی کیتوزان سنتز شده با روش تیتراسیون اسید-باز تعیین شد که برابر با ۸۹/۷۵٪ بوده است [۲۰].

۲-۲-۳: تهیه کامپوزیت کیتوزان/کربن فعال/نانوذرات آهن (CACIC)

۴ گرم کیتوزان سنتز شده در ۲۰۰ میلی لیتر محلول کلرید آهن (FeCl_3 ، ۲ مولار) ریخته شد. این مخلوط به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا زمانی که محلولی ژل مانند به دست آید. سپس کربن فعال (۸ گرم) در محلول ژل مانند ریخته شد. مخلوط حاصل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط به صورت قطره‌ای به محلول هیدروکسید سدیم ۰/۷ مولار اضافه شد و گرانول‌های کامپوزیت تهیه شد. به منظور جداسازی گرانول‌های کامپوزیت از محلول هیدروکسید سدیم، محلول از طریق کاغذ صافی عبور داده شد و گرانول‌های کامپوزیت چندین بار با آب دیونیزه شسته شدند تا pH آب حاصل از شستشو ثابت شود [۲۰]. کامپوزیت CACIC در آون با دمای 60°C خشک شد.

۲-۲-۴: آنالیزهای شناسایی

یکی از مشکلات کیتوزان پایداری شیمیایی پایین (انحلال) آن در محلول‌های اسیدی قوی است. به منظور بررسی اثر اصلاح انجام شده بر میزان پایداری شیمیایی کیتوزان بعد از اصلاح، بررسی پایداری شیمیایی کیتوزان و کامپوزیت (کیتوزان اصلاح شده) به این صورت انجام شد: ۰/۲۵ گرم (اندازه‌گیری جرم با ترازوی با چهاررقم اعشار دقت) کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده در محلول‌های اسیدی (HCl) با pH برابر با ۱ ریخته شده‌اند و برای مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ ساعت با استفاده از شیکر با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه همزده شدند. بعد از گذشت زمان‌های مورد نظر، جاذب‌ها از محلول با فیلتراسیون جدا شده و بعد از خشک شدن، جرم آنها با ترازو تعیین شد. با مقایسه جرم اولیه و جرم نهایی، درصد جاذب حل شده محاسبه شد. از تجهیز SEM^۳ (میکروسکوپ الکترونی روبشی) مدل TESCAN VEGA3 SEM مجهز به آنالیز EDX و آنالیز mapping) برای توصیف مورفولوژی کیتوزان، کربن فعال و سطح کامپوزیت سنتز شده استفاده شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی کیتوزان،

³ Scanning Electron Microscope (SEM)

کربن فعال و کامپوزیت از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) (مدل Spectrum GX شرکت پرکین المر) استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری خواص تخلخل کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت از دستگاه اندازه گیری سطح ویژه Belsorp mini II استفاده شده است. همچنین پتانسیل زتا جاذب کامپوزیتی با استفاده از دستگاه Zetasizer (UK, Malvern) در مقادیر مختلف pH اندازه گیری شد (جهت اندازه گیری pH_{zpc} نقطه بار صفر).

۲-۳: حذف فسفات از محیط آبی در فرآیند جذب ناپوسته

۲-۳-۱: مقایسه توانایی جذب کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت در جذب فسفات

به منظور مقایسه توانایی جاذبهای کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده، آزمایشهای جذب به این صورت انجام شد: ۵۰ میلی لیتر از محلول فسفات با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در ۳ ارلن مایر حاوی ۰/۰۵ گرم از جاذبهای کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت ریخته شد. سپس ارلن مایرها به مدت ۳ ساعت در یک شیکر با سرعت ثابت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از این مدت، محلول ها با استفاده از کاغذ صافی از جاذب جدا شده و غلظت نهایی فسفات در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. در نهایت ظرفیت جذب (q (mg/g)) هر جاذب با رابطه (۱) محاسبه شد. این آزمایش دو بار تکرار شد و مقدار متوسط پاسخ به عنوان نتیجه نهایی گزارش شده است.

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad (1)$$

در این رابطه m با واحد g بیانگر میزان جاذب و V با واحد L بیانگر حجم محلول می باشند. غلظت اولیه و غلظت نهایی فسفات با واحد mg/L با نمادهای C_0 و C_f بیان شده اند. نتایج حاصل نشان داد که میزان فسفات جذب شده توسط هر گرم از جاذبهای کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت به ترتیب برابر با $65/30$ ، $83/50$ و $94/60$ بدست آمد. این داده ها بیانگر افزایش توانایی جذب کیتوزان با انجام فرآیند اصلاح می باشد.

۲-۳-۲: بررسی اثر پارامترهای فرآیند

عوامل موثر بر فرآیند جذب، pH محلول (۶-۱)، غلظت فسفات (۱۰۰-۲۰ میلی گرم در لیتر)، و مقدار جاذب (۰/۰۵-۱۵/۰۵ گرم) در نظر گرفته شده است. به دلیل برخی محدودیت آزمایشگاهی مقدار پارامتر α در طراحی آزمایش برابر یک در نظر گرفته شد ($face\ centered$). جدول (۱) پارامترهای مورد بررسی و سطوح مورد نظر از هر کدام را ارائه می دهد. آزمایش ها بر اساس طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی (CCD^4) از روشهای سطح پاسخ (RSM^5) با نرم افزار *Design Expert 10.0.4* مشخص شدند که در جدول (۲) ارائه شده اند.

جدول ۱- سطوح پارامترهای مورد بررسی

Table 1. Levels of parameters under investigation

Parameters	Levels				
	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
pH	1	1	3.5	6	6
m (g)	0.05	0.05	0.10	0.15	0.15
Initial concentration (mg/L)	20	20	60	100	100

برای تهیه محلول خوراک با غلظت های مشخص شده، نمک فسفات سدیم توسط ترازو با دقت ۴ رقم اعشار وزن شده و در بالون حجمی ریخته شد. سپس آب مقطر را به آن اضافه کردند تا به حجم مورد نظر برسد. ۵۰ میلی لیتر از محلول آماده شده در ارلن ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شد و pH با افزودن محلول ۰/۱ نرمال اسید هیدروکلریک یا هیدروکسید سدیم تنظیم شد. مقدار معینی از جاذب انتخاب شده با مقیاس $\pm 0/0001$ گرم وزن شده، سپس به ارلن مایر اضافه شد. سپس ارلن ها به مدت ۳ ساعت در یک شیکر با سرعت ثابت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از این مدت، محلول ها با استفاده از کاغذ صافی از جاذب جدا شده و غلظت نهایی فسفات در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. در نهایت ظرفیت جذب (q (mg/g)) به دست آمده (طبق رابطه ۱) در تفسیر نتایج به عنوان پاسخ سیستم مورد استفاده قرار گرفت و پس از تجزیه و تحلیل نتایج، شرایط بهینه توسط نرم افزار طراحی آزمایش تعیین شد.

⁴ Central Composite Design (CCD)

⁵ Response Surface Methodology

جدول ۲- نتایج طراحی آزمایش جذب ناپیوسته یون فسفات

Table 2. The experimental design results for the batch phosphate adsorption

Experiment	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Response	
	A: pH	B: m (g)	C: C (mg/L)	q (mg/g) (exp.)	q (mg/g) Calc. (eq. (12))
1	3.50	0.15	60.00	18.83	18.7964525
2	3.50	0.10	60.00	28.542	28.50381
3	3.50	0.05	60.00	57.153	56.8661675
4	6.00	0.15	20.00	5.66	5.71848
5	3.50	0.10	60.00	28.542	28.50381
6	1.00	0.15	100.00	32.074	32.033675
7	3.50	0.10	60.00	28.542	28.50381
8	1.00	0.15	20.00	5.44	5.438155
9	1.00	0.05	20.00	16.715	16.831145
10	3.50	0.10	60.00	28.451	28.50381
11	6.00	0.15	100.00	32.411	32.3596
12	3.50	0.10	60.00	27.978	28.50381
13	6.00	0.10	60.00	28.588	28.38036
14	1.00	0.05	100.00	96.586	96.586665
15	3.50	0.10	60.00	28.389	28.50381
16	1.00	0.10	60.00	28.089	27.98051
17	3.50	0.10	100.00	55.507	55.51737
18	6.00	0.05	100.00	97.045	97.10604
19	3.50	0.10	20.00	2.645	2.31905
20	6.00	0.05	20.00	17.1999	17.30492

۲-۳-۳: بررسی سینتیک جذب فسفات

برای بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب، آزمایش‌های سینتیک به شرح زیر انجام شد: محلول یون فسفات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آماده شد. pH محلول بر روی pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل (۵/۹۰) تنظیم شد (با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک). ۵۰ میلی لیتر از این محلول در یک ارلن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۰/۰۵ گرم جاذب ریخته شد و ارلن‌ها به مدت ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه (t) در شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه در دمای محیط انکوبه شد. پس از گذشت این دوره‌ها، محلول‌ها با کاغذ صافی از جاذب جدا شدند و غلظت یون‌های فسفات باقی‌مانده در محلول با طیف‌سنجی اسپکتروفتومتر مشخص شد. مقدار یون‌های جذب شده با استفاده از رابطه (۱) تعیین و داده‌های به دست آمده از طریق الگوهای سینتیک شبه درجه یک^۶، شبه درجه دوم^۷، نفوذ درون ذره^۸ و مدل بوید^۹ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. روابط ریاضی مدل‌های مذکور در روابط (۲) تا (۵) ارائه شده است. فرآیند جذب یک جذب شونده توسط جاذب شامل چندین مرحله است که عبارتند از نفوذ بالک که شامل انتقال مولکولهای جذب شونده از محلول بالک به لایه بیرونی فیلم مایع تشکیل شده در اطراف جاذب است که با توجه به اختلاف غلظت بالا، معمولاً این مرحله سریع انجام می‌شود. در مرحله دوم، مولکولهای جذب شونده با عبور از فیلم مایع اطراف ذره جاذب (نفوذ فیلمی) به سطح جاذب می‌رسند. سپس نفوذ درون ذره ای (نفوذ داخلی) اتفاق می‌افتد و

⁶ Pseudo-first-order model

⁷ Pseudo-second-order model

⁸ Intra-particle diffusion model

⁹ Boyd's kinetic model

مولکولهای جذبشونده با نفوذ درون ذره ای (داخلی) به مراکز فعال سطح جاذب می‌رسد. این مرحله با دو مکانیسم نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی انجام می‌شود. سپس مولکولهای جذب شونده با برهمکنشهای فیزیکی یا شیمیایی جذب مکانهای جذب سطح داخلی و خارجی جاذب می‌شوند.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2) \quad \text{مدل شبه درجه یک}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3) \quad \text{مدل شبه درجه ۲}$$

$$q_t = K_{id}(t)^{0.5} + \theta \quad (4) \quad \text{مدل نفوذ درون ذره}$$

$$B * t = -0.4977 - \quad (5) \quad \text{مدل بوید}$$

$$\ln(1 - \frac{q_t}{q_e})$$

در این روابط، q_e (mg/g) و q_t (mg/g)، به ترتیب میزان فسفات جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل و در زمان تماس t هستند. ثابت‌های سرعت مدل شبه مرتبه اول، دوم و انتشار درون ذره‌ای، به ترتیب با K_1 (min^{-1})، K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) و K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) نشان داده شده است. وقتی داده‌های سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند، بیانگر برهم‌کنشهای فیزیکی مانند برهم‌کنش ضعیف واندروالس بین مولکولهای جذب شونده و سطح جاذب است [۲۱]، و زمانی که مدل شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی سینتیک جذب مطابقت داشته باشد، مکانیسم غالب برهم‌کنشهای شیمیایی است [۲۲]. در مدل نفوذ درون ذره‌ای، اگر رسم q_t بر حسب $t^{0.5}$ خطی و عرض مبدأ آن صفر باشد، می‌توان تأیید کرد که نفوذ درون ذره (داخلی) تنها مکانیسم محدود کننده سرعت است. در غیر این صورت، نفوذ خارجی (نفوذ فیلمی)، علاوه بر نفوذ داخلی، مهم است. همچنین با بررسی عرض از مبدا (Θ) می‌توان اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی (فیلم مایع اطراف ذره جاذب) به دست آورد. اگر نمودار $-0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e)$ بر حسب زمان خطی شود و عرض مبدأ آن صفر شود، بیانگر این نکته است که مرحله کنترل سرعت در فرآیند جذب، نفوذ داخلی است. در غیر این صورت، اگر نمودار غیر خطی یا خطی باشد اما از مبدأ عبور نکند، بیانگر اهمیت نفوذ فیلمی در فرآیند جذب است. پارامتر B (min^{-1}) را می‌توان برای محاسبه ضریب نفوذ استفاده کرد.

۲-۳-۴: بررسی تعادل جذب فسفات

به منظور انجام آزمایش‌های تعادلی، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر یون فسفات در pH بهینه ۵/۹ تهیه شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول در یک ارلن حاوی ۰/۰۵ گرم جاذب ریخته شد و ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر انکوباتور با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه هم زدند. در پایان محلول از طریق فیلتراسیون با کاغذ صافی از جاذب جدا شد و غلظت نهایی توسط اسپکتروفتومتر ارزیابی شد. با تعیین مقدار فسفات جذب شده q ، داده‌ها با ایزوترم‌های تعادلی فروندلیچ^{۱۰}، لانگمویر^{۱۱}، و دوبینین-رادوشکویچ^{۱۲} تجزیه و تحلیل شدند (روابط (۶)، (۷) و (۸)). به منظور بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب فسفات، آزمایش‌های تعادلی در سه دمای ۲۵°C، ۳۵°C و ۴۵°C انجام شدند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (6) \quad \text{لانگمویر}$$

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F) \quad (7) \quad \text{فرندلیچ}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \frac{\varepsilon^2}{2E^2} \quad (8) \quad \text{دوبینین-رادوشکویچ}$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$$

در این روابط، C_e (mg/L) مقدار فسفات باقیمانده در محلول بعد از رسیدن به تعادل است. پارامترهای ایزوترم لانگمویر K_L (L/mg) و q_{max} (mg/g) به ترتیب ثابت لانگمویر مرتبط با انرژی آزاد جذب و حداکثر ظرفیت تئوری جاذب در حالت اشباع می‌باشند. پارامترهای ایزوترم فرندلیچ K_F ($\text{mg g}^{-1} \text{L}^{1/n} \text{mg}^{-1/n}$) و n به ترتیب ثابت فرندلیچ (شاخص ظرفیت جذب جاذب) و پارامتری که مطلوبیت فرایند را نشان می‌دهد. پارامتر q_{max} (mol/g) حداکثر ظرفیت تئوری جاذب و پارامتر E (J/mol) میانگین انرژی آزاد جذب سطحی به ازای هر مولکول جذب شده است که از محلول بالک به سطح منتقل می‌شود.

¹⁰ Freundlich

¹¹ Langmuir

¹² Dubinin-Radushkevitch

مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب به معنای تعیین تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) با واحد (kJ/mol)، تغییر در آنتالپی جذب (ΔH°) با واحد (kJ/mol) و تغییر در آنتروپی جذب (ΔS°) با واحد (kJ/mol.K) است. روابط موجود برای این منظور عبارتند از:

$$\Delta G^\circ = RT \ln(K) \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11) \quad \text{معادله وانت هوف}^{13}$$

در این روابط (R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق سیستم (K)، K ثابت تعادل فرآیند جذب است که با تطبیق داده های تعادلی با مدل های تعادلی تعیین می شود.

۲-۴: بازیابی و احیاء جاذب

توانایی استفاده مجدد و احیاء جاذب کامپوزیتی در ۵ چرخه جذب/اجذب بررسی شد. ابتدا فرآیند جذب فسفات در شرایط بهینه بدست آمده از مرحله قبل انجام شد. پس از جداسازی جاذب اشباع از محلول باقیمانده و خشک کردن آن در آون، فرآیند دفع فسفات جذب شده از کامپوزیت اشباع با استفاده از محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم (حلال واجدبی) انجام شد. ۰/۵ گرم از جاذب اشباع شده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از شستشوی متوالی با آب و خشک کردن، جاذب کامپوزیتی احیا شده در چرخه دیگری برای جذب فسفات استفاده شد [۲۳].

۳. نتایج و بحث

۳-۱: آنالیزهای شناسایی کیتوزان اصلاح شده با کربن فعال و آهن (کامپوزیت CACIC)

بررسی پایداری شیمیایی کیتوزان و کامپوزیت کیتوزان اصلاح شده در جدول (۳) ارائه شده است. داده های ارائه شده در این جدول نشان می دهد که کیتوزان سنتز شده از پوست میگو بعد از ۱۰ ساعت تماس با محلول اسید قوی با pH برابر با ۱، بیش از ۹۰٪ حل می شود. ولی هنگامی که با کربن فعال و نانوذرات فلزی اصلاح می شود، به دلیل برهم کنش بین گروه های عاملی کیتوزان، کربن فعال و نانوذرات آهن میزان پایداری شیمیایی آن افزایش یافته که حتی بعد از ۱۵ ساعت تماس با محلول اسید قوی انحلالی صورت نمی گیرد و پایدار است.

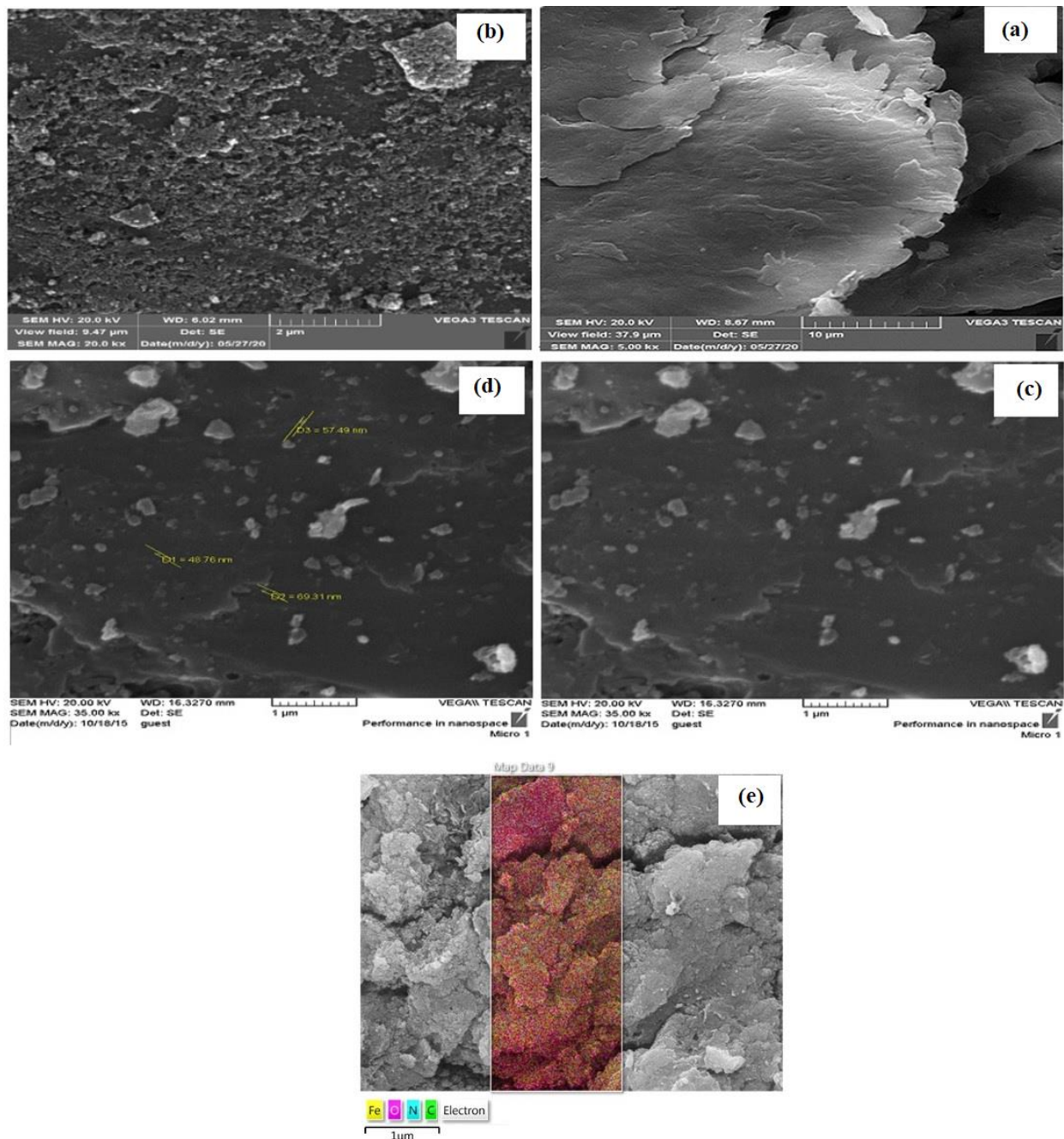
شکل ۱ (الف) تصویر SEM از سطح کیتوزان سنتز شده را نشان می دهد که بیانگر غیر متخلخل بودن سطح کیتوزان می باشد. سطح متخلخل کربن فعال سنتز شده در تصویر شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. شکل ۱ (ج، د) حضور نانوساختارها بر روی سطح کامپوزیت و همچنین کاهش تخلخل کربن فعال را نشان می دهد. این نانوساختارها می توانند نانوذرات آهن باشند [۲۴]. شکل ۱ (ر) نمودار mapping کامپوزیت سنتز شده را نشان می دهد که بیانگر توزیع عناصر کربن، آهن، اکسیژن و نیتروژن در ساختار کامپوزیت است.

شکل ۲ طیف EDX کامپوزیت CACIC را نشان می دهد. طیف EDX وجود کربن، اکسیژن و نیتروژن و آهن در ساختار کامپوزیت را نشان می دهد که عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن در ساختار کیتوزان و کربن فعال و عنصر آهن به دلیل تماس با کلرید آهن است.

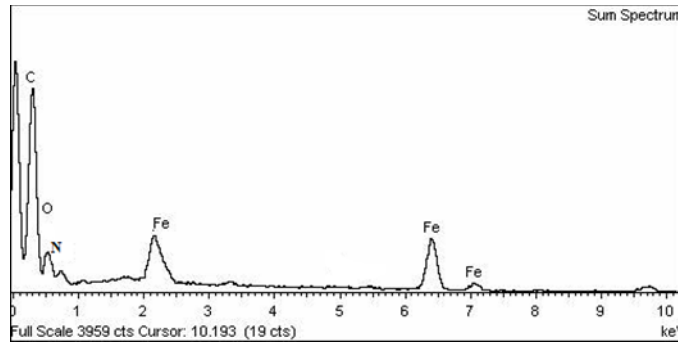
در شکل شماره ۳ طیف های FTIR کربن فعال، کیتوزان و کامپوزیت سنتز شده ارائه شده است. در طیف مربوط به کربن فعال پیک های مشاهده شده در عدد موج های 3425 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} به ترتیب ارتعاش پیوند O-H و ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک را بیان می کنند. پیک های مشاهده شده در محدوده عدد موج $1750 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند C=O (گروه کربونیل) در گروه های کربوکسیلیک اسید، کتون، و آلدهیدی اشاره دارد. پیک های مشاهده شده در محدوده عدد موج $1380 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی پیوند C-O در گروه های فنولی و آلکوکسی موجود در ساختار کربن فعال را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در محدوده عدد موج $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر پیوند C-H در ترکیبات آلکنی می باشد. طیف ارائه شده برای کیتوزان سنتز شده دارای چهار پیک مشخصه است که عبارتند از: یک پیک در عدد موج 3440 cm^{-1} که می تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H و یا ارتعاش امتدادی پیوند N-H باشد، دو پیک در عدد موج 2900 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک می باشد، سه پیک مشخصه گروه های آمینی کیتوزان (-NH_2) در عدد موج 1638 cm^{-1} و چهار پیک در عدد موج 1390 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند N-H می باشد [۲۰]. بررسی طیف FTIR کامپوزیت حضور گروه های عاملی مختلف را بر روی سطح آن نشان می دهد. پیک در عدد موج $3419/19 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده وجود یک گروه هیدروکسیل مربوط به ترکیبات فنلی، و یک هیدروکسیل مربوط به اسید کربوکسیلیک است. پیک مشاهده شده در $1620/16 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی آلیفاتیک C-H در ترکیبات لاکتون است. پیک

¹³ Van't Hoff equation

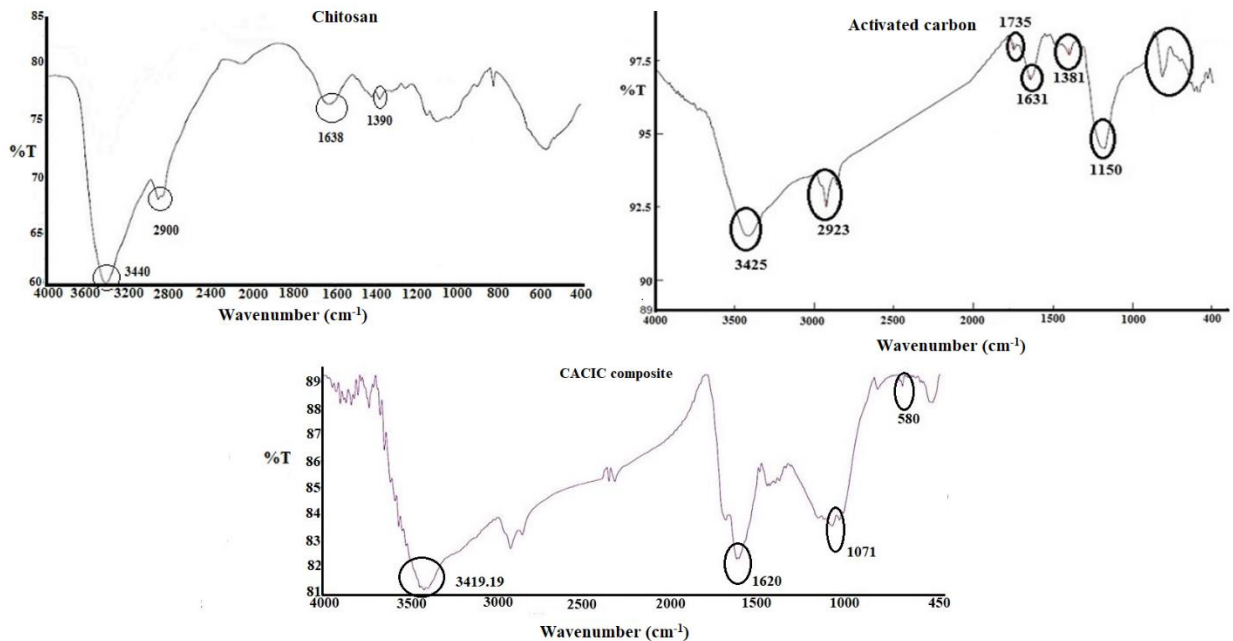
مشاهده شده در عدد موج $1071/26 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر ارتعاشات کششی پیوند C-O است. این پیوند در ساختار گروه‌های لاکتون، فنولیک، و کربوکسیلیک وجود دارد. پیک مشاهده شده در عدد موج 1642 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آمینه کیتوزان (کشش N-H) و پیک مشاهده شده در عدد موج 580 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش پیوند Fe-O است و این نتایج نشان دهنده حضور گروه‌های عامل کیتوزان، کربن فعال و آهن در ساختار کامپوزیت و برهمکنش مناسب بین گروه‌های اکسیژن سطح کربن فعال، کیتوزان و یون‌های آهن است.



شکل ۱- نتایج آنالیز SEM (a): کیتوزان، (b): کربن فعال، (c, d): کامپوزیت CACIC، (e): آنالیز Mapping کامپوزیت CACIC
 Fig. 1. SEM images of (a): Chitosan, (b): Activated carbon, (c,d): CACIC composite, (e): Mapping analysis of CACIC composite



شکل ۲- طیف EDX کامپوزیت CACIC
Fig. 2. EDX spectrum of CACIC composite



شکل ۳- طیف‌های FTIR کربن فعال، کیتوزان و کامپوزیت CACIC
Fig. 3. FTIR spectrums of activated carbon, chitosan, and CACIC composite

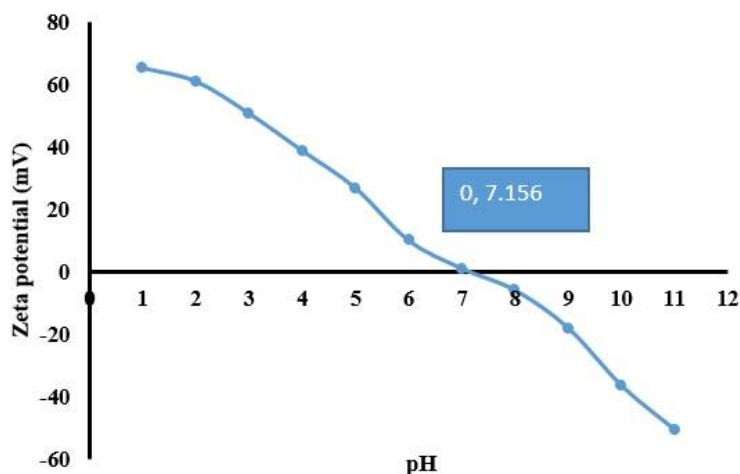
نتایج حاصل از بررسی تخلخل جاذب‌های سنتز شده نشان داد که مساحت سطح ویژه کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده به ترتیب $22 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $1326 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1043 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. حجم کل حفرات برای نمونه‌های کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده عبارت است از $0.0011 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، $0.0091 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $0.0055 \text{ cm}^3/\text{g}$. داده‌های حاصل بیانگر غیر متخلخل بودن ساختار کیتوزان سنتز شده، ساختار متخلخل کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده است که با تصاویر حاصل از آنالیز SEM مطابقت دارد. با افزودن کربن فعال با تخلخل بسیار بالا، میزان تخلخل کیتوزان اصلاح شده (کامپوزیت) نسبت به کیتوزان افزایش قابل توجهی یافته است.

شکل ۴ مقادیر پتانسیل زتای سطح جاذب کامپوزیتی را در مقادیر مختلف pH نشان می‌دهد. داده‌ها بیانگر این نکته است که پتانسیل زتای سطح جاذب در pH برابر با $7/156$ صفر شده است. این بدین معنی است که بار سطحی جاذب در این pH صفر است. در مقادیر pH پایین‌تر از این مقدار سطح جاذب دارای بار سطحی مثبت (پتانسیل زتا مثبت) و در مقادیر pH بالاتر از این مقدار سطح جاذب دارای بار منفی (پتانسیل زتای منفی) می‌باشد.

جدول ۳- درصد حل شدن کیتوزان و کامپوزیت (کیتوزان اصلاح شده) در pH=1

Table 3. The dissolved % of chitosan and composite (modified chitosan) at pH=1

Time (h)	Dissolved % for Chitosan	Dissolved % for Composite
5	58	0
10	91	0
15	100	0
20	100	0.94
30	100	2.58



شکل ۴- پتانسیل زتا جاذب کامپوزیت در مقادیر مختلف pH

Fig .4. Zeta potential of the composite at various pH

۲-۳: بررسی تاثیر متغیرها

۱-۲-۳: بررسی اثر پارامترها

آزمایش ها مطابق جدول (۲) انجام شد و پاسخ (ظرفیت جذب) محاسبه و در جدول (۲) برای هر آزمایش ارائه شده است. برای تجزیه و تحلیل نتایج طراحی آزمایش از روش های آماری با استفاده از نرم افزار *Design Expert 10.0.4* استفاده شد. مدل های مختلف از جمله خطی، برهمکنش دو عاملی، درجه دوم و مکعبی توسط نرم افزار برای یافتن یک مدل ریاضی مناسب برای توصیف فرآیند جذب فسفات مورد بررسی قرار گرفتند. جدول (۴) پارامترهای مربوط به ارزیابی دقت مدل ها را نشان می دهد. داده های ارائه شده در این جدول، مناسب بودن مدل درجه دوم را برای مطابقت با داده ها و پیش بینی پاسخ در شرایط عملیاتی مختلف (در محدوده ارائه شده در جدول (۲)) نشان می دهد. مقدار R^2 نزدیک به ۱ است و پارامترهای $Predicted R^2$ و $Adjusted-R^2$ نزدیک به یکدیگر و نزدیک به ۱ هستند. همچنین p -value کمتر از ۰/۰۵ در سطح اطمینان ۰/۹۵ و p -value بالاتر از ۰/۰۵ برای عدم تناسب (Lack of fit) مدل درجه دوم نشان دهنده مطلوبیت این مدل است. ضریب تغییرات (% C.V) از تقسیم انحراف معیار بر مقدار میانگین داده ها (پاسخ ها) به دست می آید و میزان پراکندگی در واحد میانگین را بیان می کند. همچنین این پارامتر بیانگر تکرارپذیری داده ها و مدل به دست آمده است. با توجه به مقدار کم %C.V و انحراف استاندارد (Std. Dev)، می توان فرض کرد که داده ها دارای پراکندگی نسبتاً کمی با یکدیگر هستند. مقدار Adeq Precision بیشتر از ۴ مطلوب است.

جدول ۴- بررسی دقت مدل‌ها

Table 4. Evaluation of the accuracy of models

Models	Std. Dev.	P-value	P-value for Lack of fit	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	PRESS	Adeq Precision	C.V. %
Linear	10.77	< 0.0001	< 0.0001	0.6741	0.8522	0.8245	4089.32		
2FI	5.83	0.0002	<0.0001	0.7896	0.9486	0.9486	2640.25		
Quadratic	0.24	< 0.0001	0.3632	0.9998	1	0.9999	2.18	558.453	0.722
Cubic	0.28	0.8028	0.0890	0.979	1	0.9999	263.0		

جدول ANOVA (تحلیل واریانس) برای فرآیند جذب فسفات با کامپوزیت CACIC در جدول (۵) ارائه شده است. مقدار F-Value مدل برابر با ۲۴۲۰۴/۲۳، مقادیر p-value برای مدل (< 0/0001) و عدم تناسب (۰/۳۶۳۲) مدل پیشنهادی نشان دهنده دقت قابل قبول مدل پیشنهادی (مدل مرتبه دوم) برای پیش‌بینی و توصیف فرآیند جذب فسفات است [۲۵]. با توجه به مقادیر p-value میتوان گفت که پارامتر pH تأثیر ناچیزی بر پاسخ فرآیند (میزان جذب فسفات) دارد؛ ولی پارامترهای مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات بر پاسخ نهایی بسیار تأثیر گذار هستند. همچنین برهمکنش پارامترهای غلظت اولیه و مقدار جاذب بر پاسخ تأثیر می‌گذارد.

داده‌های ارائه شده در این جدول، اثر سهمی پارامتر مقدار جاذب و اثر خطی پارامتر غلظت اولیه فسفات را بر راندمان جذب فسفات با استفاده از کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهند [۲۵].

رابطه (۱۲) مدل درجه دوم پیشنهاد شده توسط نرم افزار *Design Expert 10.0.4* را برای پیش‌بینی مقدار فسفات جذب شده (q) را بر حسب پارامترهای pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات نشان می‌دهد. میزان فسفات جذب شده محاسبه شده با این رابطه در جدول (۲) ارائه شده است که به داده‌های تجربی بسیار نزدیک می‌باشند.

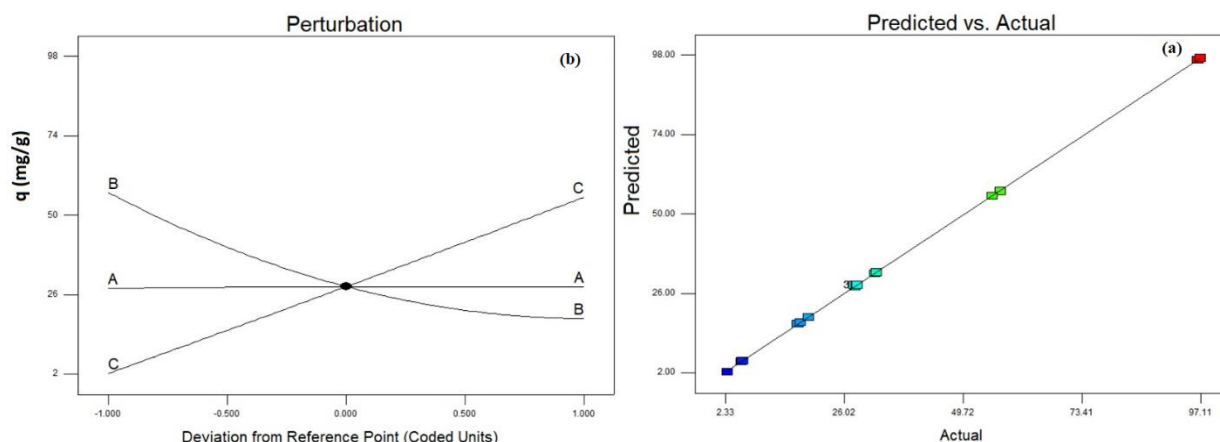
$$q = 24.022 + 0.474A - 726.843B + 1.298C - 0.386AB + 0.000114AC - 6.645BC - 0.0517A^2 + 3731.85B^2 + 0.000259C^2 \quad (12)$$

جدول ۵- آنالیز واریانس (ANOVA) برای جذب ناپیوسته فسفات

Table 5. Analysis of Variance (ANOVA) for batch adsorption of Phosphate

Source	SS (Sum of Squares)	df	MS (Mean Square)	F-Value	P-value Prob > F
Model	12549.01	9	1394.334	24204.23	< 0.0001
A-pH	0.39996	1	0.39996	6.9429	0.0249
B-Mass	3620.796	1	3620.796	62853.35	< 0.0001
C-Conc.	7073.637	1	7073.637	122791.2	< 0.0001
AB	0.018711	1	0.018711	0.324812	0.5813
AC	0.001037	1	0.001037	0.018008	0.8959
BC	1413.288	1	1413.288	24533.24	< 0.0001
A ²	0.287559	1	0.287559	4.991736	0.0495
B ²	239.3656	1	239.3656	4155.144	< 0.0001
C ²	0.471639	1	0.471639	8.187178	0.0169
Residual	0.576071	10	0.057607		
Lack of Fit	0.335095	5	0.067019	1.390579	0.3632
Pure Error	0.240975	5	0.048195		
Cor Total	12549.58	19			

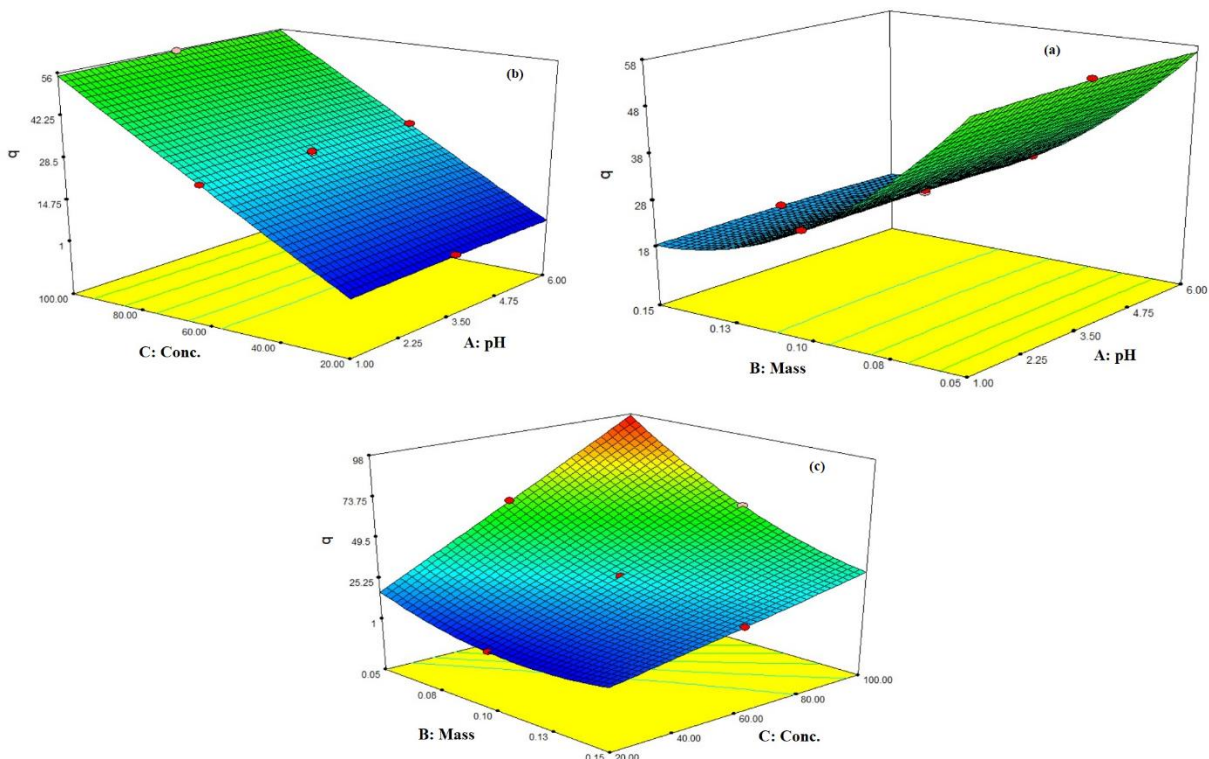
شکل (۵ الف) مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل مرتبه دوم (رابطه ۱۲) را نشان می‌دهد که بیانگر دقت بسیار بالای مدل پیشنهاد شده جهت توصیف فرآیند جذب فسفات توسط کامپوزیت CACIC می‌باشد. نمودار آشفستگی ۱۴ ارائه شده در شکل (۵ب) بیانگر عدم تاثیر پارامتر pH بر میزان جذب فسفات، تاثیر سهموی پارامتر مقدار جاذب و تاثیر خطی غلظت اولیه بر میزان جذب فسفات می‌باشد.



شکل ۵- (a): مقادیر تجربی بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده توسط رابطه ۱۲؛ (b): نمودار آشفستگی

Fig. 5. (a): The experimental values versus predicted values by Eq. (12); (b): The perturbation diagram

نمودارهای سه‌بعدی (3D) اثر پارامترهای pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه بر میزان جذب فسفات جاذب کامپوزیتی سنتز شده در شکل (۶) ارائه شده است. شکل (۶ الف و ب) بیانگر این نکته است که با افزایش pH محلول، در مقادیر مختلف مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات، میزان فسفات جذب شده تغییر چندانی نکرده است. در pH بالاتر از ۲/۱ فسفات به شکل آنیونهای $H_2PO_4^-$ ، HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} وجود دارد [۲۶]. مقدار pH نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) کامپوزیت CACIC از طریق اندازه‌گیری پتانسیل زتای سطح جاذب در مقادیر مختلف pH برابر ۷/۱۵ بدست آمد. در pH پایین‌تر از ۷/۱۵، سطح جاذب مثبت (به دلیل پروتونه شدن گروه‌های عاملی) و در pH بالاتر از ۷/۱۵ سطح جاذب منفی است. محدوده pH مورد بررسی در این پژوهش پایین‌تر از ۷/۱۵ است و سطح جاذب مثبت است. با توجه به بار منفی گونه‌های فسفات در این محدوده pH و سطح مثبت جاذب، گونه‌های آنیونی فسفات با برهم‌کنش الکترواستاتیک جذب سطح مثبت جاذب می‌شوند [۲۶]. همان‌طور که بیان شد فسفات در محیط آبی در pH بالاتر از ۲/۱ به شکل گونه‌های آنیونی در محیط وجود دارد [۲۶] و با توجه به بار منفی سطح جاذب در مقادیر pH بالاتر از ۷/۱۵، می‌توان گفت که در مقادیر pH بالاتر از ۷ مقدار جذب فسفات کم باشد. با توجه به داده‌های ارائه شده در شکل (۶، ب و ج) میتوان دریافت که افزایش غلظت اولیه به دلیل افزایش نیروی محرکه مورد نیاز برای انتقال جرم (اختلاف غلظت بین دو فاز) و همچنین افزایش برهم‌کنش جاذب و جاذب تأثیر مثبتی بر افزایش ظرفیت جذب دارد. مطابق با شکل (۶، الف و ج) با افزایش میزان جاذب، مقدار فسفات جذب شده کاهش یافته است. به طور کلی، افزایش دوز جاذب، مکان‌های فعال بیشتری را برای جذب فراهم می‌کند و افزایش مکان‌های فعال منجر به فرآیند جذب آسان‌تر فسفات می‌شود، اما طبق رابطه (۱) که در آن میلی گرم جاذب در هر گرم جاذب تقسیم می‌شود، مخرج بزرگ‌تر می‌شود، اما کسر نسبت به مخرج افزایش نمی‌یابد، که ظرفیت جذب را با توجه به میلی گرم در گرم کاهش می‌دهد. این امر را می‌توان در مقالات دیگر مشاهده کرد [۲۱].

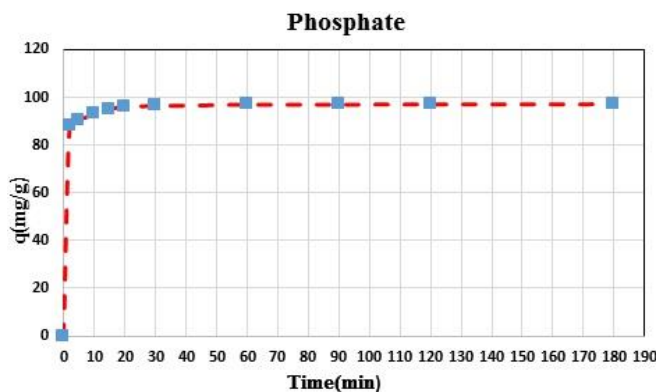


شکل ۶- نمودارهای سه بعدی برای اثر همزمان (a): pH و مقدار جاذب، (b): pH و غلظت اولیه فسفات، (c): مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات
 Fig. 6. The 3D plots for the simultaneous effect of (a): pH and mass of adsorbent, (b): pH and initial concentration of phosphate, (c): mass of adsorbent and initial concentration of phosphate

شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط نرم افزار طراحی آزمایش برای پارامترهای مورد نظر این پژوهش در محدوده ارائه شده در جدول ۱، عبارتند از: pH=5.92، غلظت اولیه: ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب کامپوزیتی: ۰/۰۵ گرم. میزان فسفات جذب شده توسط هر گرم جاذب در شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط نرم افزار برابر با ۹۷/۰۵ میلی‌گرم است ($q_{optimum}=97.05 \text{ mg/g}$). با انجام آزمایش در این شرایط بهینه ارائه شده توسط نرم افزار، مقدار فسفات جذب شده ۹۶/۷۵ mg/g بدست آمد که به مقدار پیش‌بینی شده بسیار نزدیک است.

۲-۲-۳: سینتیک جذب فسفات

یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب است. همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، حدود ۸۸ درصد از جذب فسفات پس از ۵ دقیقه انجام می‌شود و فرآیند جذب پس از ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. سرعت جذب و مقدار جذب شده روی سطح جاذب (q) به غلظت ماده جذب‌شونده در محلول بالک، اندازه مولکول جذب‌شونده، ساختار حفرات و ساختار شیمیایی (گروه‌های عاملی) جاذب و درجه اختلاط بستگی دارد. در آزمایشهای جذب با گذشت زمان و افزایش تعداد یون‌های فسفات جذب شده، تعداد محل‌های جذب کاهش می‌یابد که فرآیند جذب را کند می‌کند و پس از ۶۰ دقیقه جذب به تعادل می‌رسد.



شکل ۷- اثر زمان بر میزان فسفات جذب شده توسط CACIC

Fig. 7. The effect of time on the amount of adsorbed phosphate using CACIC

داده‌های تجربی ارائه شده در شکل (۷) با مدل‌های سینتیکی مطرح واکنشی شبه درجه اول و مدل شبه درجه دوم، و مدل نفوذی نفوذ درون ذره‌ای و الگوی بوید تطبیق داده شدند و ثوابت این مدل‌ها و ضرایب رگرسیون حاصل از تطبیق داده‌ها در جدول (۶) ارائه شده است. با توجه به ضرایب رگرسیون (R^2) نشان داده شده در جدول (۶)، در طول زمان جذب، داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم سازگاری بیشتری نسبت به سایر مدل‌ها دارند. همچنین مقدار فسفات جذب شده در زمان تعادل حاصل از آزمایش‌های تجربی ($q_{e,exp}$) (با توجه به شکل (۷)) برابر با ۹۸/۶۷ است که با مقدار فسفات جذب شده در زمان تعادل، بدست آمده از مدل شبه درجه دوم (q_e) بسیار نزدیک است. بنابراین می‌توان گفت که مکانیسم غالب جذب فسفات برهم‌کنش‌های شیمیایی است و میزان جذب بیشتر به تعداد محل‌های جذب موجود در سطح جاذب بستگی دارد. با توجه به عرض از مبدا غیر صفر برای مدل نفوذ درون ذره و مدل بوید، مشخص شد که در فرآیند جذب فسفات توسط کامپوزیت CACIC هر دو مرحله نفوذ فیلمی و نفوذ درون ذره‌ای مهم و تاثیرگذار هستند.

جدول ۶- ثوابت و ضرایب رگرسیون مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای جذب یون فسفات

Table 6. Constants and regression coefficients of the studied kinetic models for phosphate ion adsorption

Pseudo-first-order		Pseudo-second-order		Intraparticle diffusion model		Boyd model	
$k(\text{min}^{-1})$	0.0483	$K_2(\text{g/mg.min})$	0.0321	$k_{id}(\text{min}^{-1})$	0.6204	$k_{fd}(\text{min}^{-1})$	0.0484
$q_e(\text{mg/g})$	5.3616	$q_e(\text{mg/g})$	97.087	Width of origin	90.987	Width of origin	2.3981
R^2	0.8788	R^2	1	R^2	0.5842	R^2	0.8788

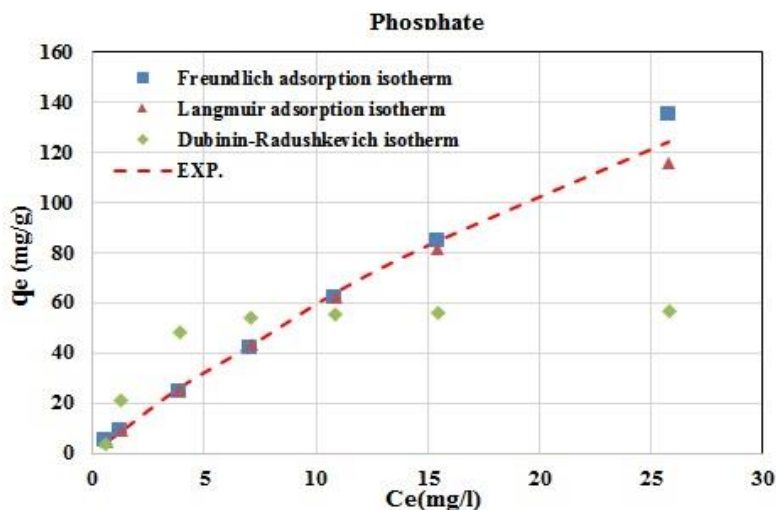
۳-۲-۳: تعادل جذب فسفات و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

از سه مدل تعادلی لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ (D-R) برای آنالیز جذب فسفات توسط کامپوزیت CACIC استفاده شد. شکل (۸) مطابقت هر مدل تعادلی با مقادیر تجربی را نشان می‌دهد. ثابت‌ها و ضرایب رگرسیون این ایزوترم‌ها در جدول (۷) ارائه شده است. با توجه به مقدار رگرسیون مدل‌های جدول (۷)، مدل لانگمویر با نتایج همخوانی بیشتری دارد که به معنی جذب یکنواخت و تک لایه‌ای یونهای فسفات بر روی سطح جاذب کامپوزیتی است. پارامتر E بدست آمده از ایزوترم D-R نشان دهنده غلبه جذب شیمیایی است زیرا بیشتر از ۸ (kJ/mol) است [۲۷]. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) (به عنوان یک پارامتر ثابت مدل لانگمویر) بیانگر حداکثر مقدار فسفات قابل جذب توسط جاذب در حالت اشباع است. حداکثر ظرفیت جذب کامپوزیت CACIC برای جذب یون فسفات ۳۱۲/۵ میلی گرم بر گرم است. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب کامپوزیتی (کیتوزان اصلاح شده) با دیگر جاذب‌های ارائه شده در پژوهش‌ها برای فسفات در جدول (۸) ارائه شده است و مقایسه داده‌های ارائه شده بیانگر ظرفیت جذب قابل قبول و بالای کامپوزیت سنتز شده است [۲۶، ۲۸-۲۲].

جدول ۷- نتایج حاصل از تطبیق داده‌های تعادلی با ایزوترمهای مختلف

Table 7. Results of matching phosphate equilibrium data with different isotherms

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			D-R isotherm		
K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	$q_s \times 10^{-3}$ (mol/g)	E (Kj/mol)	R^2
0.0227	312.5	0.9996	7.024	1.1002	0.9181	0.0566	14.4720	0.8702



شکل ۸- پیش بینی مقدار فسفات جذب شده در زمان تعادل با ایزوترمهای مختلف

Fig. 8. Prediction of the amount of phosphate equilibrium adsorption by different isotherms

جدول ۸- ظرفیت جذب برخی جاذب‌های استفاده شده برای فسفات

Table 8. Adsorption capacities of some adsorbents for phosphate

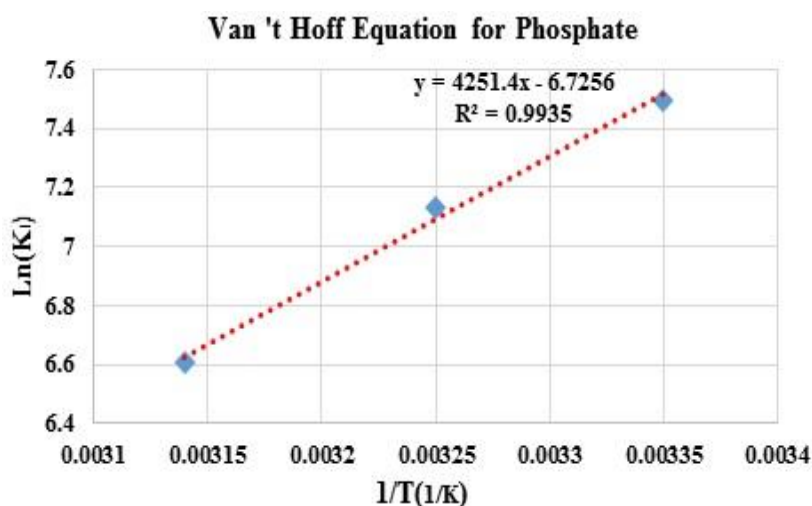
Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Ref.
Magnetic biochar prepared from crab shells	149.27	[26]
Calcium aluminate decahydrate (CAH10)	89.58	[28]
Hybrid zirconia hydrogels	209.64	[29]
ZnO/PUF composites	460.25	[30]
Ce/Al oxides (Ce(3)Al(10))	210	[31]
Magnesium (Mg)-loaded biochar	109.35	[32]
CACIC composite	312.5	This work

به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب فسفات با کامپوزیت، آزمایش‌های تعادلی در ۳ دمای فرایندی متفاوت انجام شدند و با برآزش داده‌های تعادلی حاصل با مدل تعادلی لانگمویر، پارامتر ثابت تعادل K_L (ثابت مدل لانگمویر) در هر دما محاسبه شد. با افزایش دما، ثابت لانگمویر، K_L کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد که عملیات جذب یون فسفات با کامپوزیت گرمازا است. سه پارامتر مهم ترمودینامیکی عملیات جذب که محاسبه شده اند، ΔG° ، ΔH° و ΔS° هستند که در جدول (۹) نشان داده شده است. با رسم $\ln(K_L)$ بر حسب $1/T$ (رابطه ۱۱) و تعیین شیب و عرض از مبدأ، پارامترهای ΔH° و ΔS° محاسبه می‌شود (شکل (۹)) و مقدار پارامتر ΔG° با رابطه (۹) محاسبه می‌شود. منفی بودن پارامتر ΔH° نشان می‌دهد که عملیات جذب سطحی فسفات بر روی کامپوزیت گرمازا است و منفی بودن پارامتر ΔG° ، نشان دهنده خوبخودی بودن فرآیند جذب است.

جدول ۹- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فسفات

Table 9. Thermodynamic parameters of phosphate adsorption

Temperature(K)	K_L (mol/L)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	R^2
298.15	0.01748	-10.031	-35.34613	-0.055916	0.9935
308.15	0.01629	-10.548			
318.15	0.00777	-12.848			

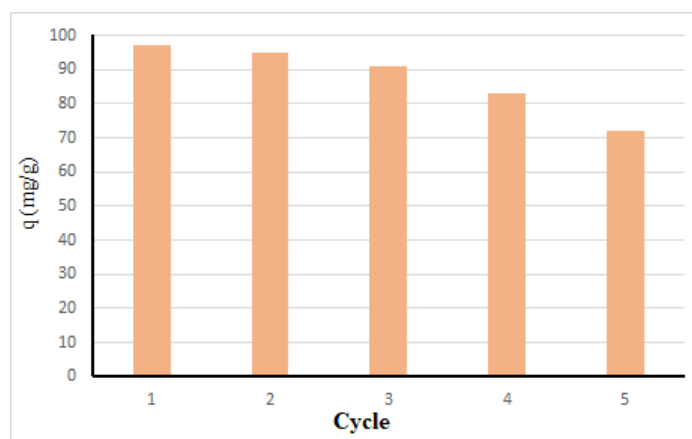


شکل ۹- رسم معادله وانت هوف (رابطه ۱۱) برای جذب یون فسفات

Fig. 9. Drawing van't Hoff equation (eq. (11)) for phosphate ion adsorption

۳-۳: بررسی احیاء و استفاده مجدد از کامپوزیت

شکل (۱۰) که توانایی کامپوزیت سنتز شده را در جذب فسفات از آب در چرخه‌های متوالی نشان می‌دهد، کاهش حدوداً ۲۶ درصدی قابلیت جذب جاذب را پس از ۵ چرخه نشان می‌دهد. این داده‌ها امکان بازسازی و استفاده مجدد از جاذب زیستی کامپوزیتی را نشان می‌دهد که یک ویژگی قابل توجه برای امکان استفاده از جاذب سنتز شده در مقیاس صنعتی می‌باشد. این کاهش می‌تواند به دلایل زیر باشد: از دست دادن جاذب در چرخه‌های متوالی، دفع ناقص و تغییر در ساختار جاذب به دلیل این دفع ناقص.



شکل ۱۰- میزان فسفات جذب شده در چرخه‌های متوالی

Fig. 10. Amount of adsorbed phosphate in consecutive cycles

۴. نتیجه گیری

هدف از این تحقیق ارزیابی کارایی کامپوزیت کیتوزان اصلاح شده با کربن فعال و یون آهن (CACIC) به عنوان یک جاذب کم هزینه . دوستدار محیط زیست برای حذف فسفات از پساب شهری بود. کامپوزیت سنتز شده دارای ساختاری با تخلخل و مساحت سطح ویژه بسیار بالاتر از کیتوزان بود. با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر پارامترها با روش طرح مرکب مرکزی، یک گرم کامپوزیت می تواند ۹۷/۰۵ میلی گرم فسفات را در $pH=5.92$ ، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم جذب کند (شرایط بهینه). داده های تعادل جذب به خوبی با ایزوترم لانگمویر سازگار هستند. روند داده های سینتیک جذب (تطابق با مدل شبه مرتبه دوم) نشان دهنده غالب بودن جذب شیمیایی است. همچنین طبق محاسبات ترمودینامیکی، فرآیند جذب انجام شده بر روی سطح کامپوزیت گرمازا و خودبخودی است. با استفاده از مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب فسفات ۳۱۲/۵ میلی گرم بر گرم جاذب بود. کامپوزیت CACIC قابلیت احیاء و استفاده مجدد در ۵ چرخه متوالی را دارد. با توجه به نتایج این مقاله، مشاهده شد که کامپوزیت سنتز شده در حذف فسفات از فاضلاب موفق بوده و می تواند کاندیدای استفاده در کاربرد صنعتی باشد.

- [1] Zhang, M., Shen, Z., Shan, W., Chen, Z., Mei, Z., Lei, Y., & Wang, W. (2010). Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 507-511. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60141-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60141-8).
- [2] Yan, L. G., Xu, Y. Y., Yu, H. Q., Xin, X. D., Wei, Q., & Du, B. (2010). Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 244-250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.086>.
- [3] Kawasaki, N., Ogata, F., & Tominaga, H. (2010). Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 574-579. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.051>.
- [4] McGhee, T.J., Steel, E. W. (1991). “*Water supply and sewerage*”, McGraw-Hill, New York.
- [5] ÖZacar, M., & ŞENGİL, I. A. (2003). Effect of tannins on phosphate removal using alum. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 27(4), 227-236.
- [6] Kiani, Z., & Mirzaei, M. (2019). Removal of phosphate from water through adsorption onto graphene oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Technology*, 21(2), 71-82. 10.22034/jest.2019.13950.
- [7] Monclús, H., Sipma, J., Ferrero, G., Rodriguez-Roda, I., & Comas, J. (2010). Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. *Bioresource Technology*, 101(11), 3984-3991. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.038>.
- [8] Cho, D. W., Chon, C. M., Jeon, B. H., Kim, Y., Khan, M. A., & Song, H. (2010). The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*, 81(5), 611-616. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.005>.
- [9] Salehi, S., & Hosseiniard, M. (2020). Removal of phosphate from aqueous media by lanthanum modified nanochitosan. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 9(2), 9-18. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>.
- [10] Divband-Hafshejani, L., & Naseri, A. (2021). Optimizing the removal of phosphate from agricultural drains water using activated sugarcane bagasse hydrocar. *Iranian Journal of Irrigation & Drainage*, 14(5), 1853-1865. 20.1001.1.20087942.1399.14.5.29.0.
- [11] Zarrabi, M., Noorisephr, M., Shakak, M., Ebrahimzadeh, G., & Taghavi, M. (2017). Removal of phosphate from aqueous solutions by yellow and red soil from West Azerbaijan and its EDTA-modified form. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 24(4), 239-248.
- [12] Noorisephr, M., Dehghanifard, E., & Kakavandi, B. (2020). Evaluation of the efficiency of nanomagnetic chitosan in the removal of nitrate and phosphate from aqueous solutions. *Journal of Environmental Health Engineering*, 7(4), 373-383.
- [13] Malakootian, M., Yousefi, N., & Jaafarzadeh-Haghighifard, N. (2012). Kinetics modeling and isotherms for adsorption of phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolit. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab*, 22(4), 21-29, In Persian.
- [14] Ghanian, M. T., Tahghighi-Hajjalizadeh, M., Ghanizadeh, G., & Ehrampoush, M. H. (2015). Analytical survey of the kinetics and thermodynamics of phosphate adsorption from aqueous solutions using bone charcoal. *Journal of Military Medicine*, 16(4), 183-189, In Persian.
- [15] Zhang, L., Wan, L., Chang, N., Liu, J., Duan, C., Zhou, Q., Li, X., & Wang, X. (2011). Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 848-855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.021>.
- [16] Ouakouak, A., Youcef, L., Boulanouar, D., & Achour, S. (2017). Adsorptive removal of phosphate from groundwater using granular activated carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 32, 53–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jera.32.53>.
- [17] Al-Zboon, K.K. (2018). Phosphate removal by activated carbon–silica nanoparticles composite, kaolin, and olive cake. *Environment, Development and Sustainability*, 20(6), 2707-2724. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-0012-z>.
- [18] Sadeghi, M., Eghbali, H. (2022). Investigation of properties and applications of chitosan-vanillin hydrogels: A review. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21, 47-59, In Persian.
- [19] Shahraki, Z. H., Sharififard, H., & Lashanizadegan, A. (2018). Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability. *Materials Research Express*, 5(5), 055603. 10.1088/2053-1591/aac1cd.
- [20] Sharififard, H., Hashemi-Shahraki, Z., Rezvanpanah, E., & Hosseiniard, S. (2018). A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. *Bioresource Technology*, 270, 562-569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>.

- [21] Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>.
- [22] Khezami, L. (2023). Remediation of heavy metals from water using CaTiO₃@g-C₃N₄ nanocomposite as adsorbent: Synthesis, performance, kinetic modeling and mechanistic insights. *Diamond and Related Materials*, 136, 109996. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109996>.
- [23] Huang, Y., Lee, X., Grattieri, M., Macazo, F. C., Cai, R., & Minter, S. D. (2018). A sustainable adsorbent for phosphate removal: modifying multi-walled carbon nanotubes with chitosan. *Journal of Materials Science*, 53, 12641–12649. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2494-y>.
- [24] Sharififard, H., & Soleimani, M. (2015). Performance comparison of activated carbon and ferric oxide-hydroxide-activated carbon nanocomposite as vanadium (v) ion adsorbents. *RSC Advances*, 5, 80650–80660. <https://doi.org/10.1039/C5RA14493K>.
- [25] Hapiz, A., Jawad, A. H., Alothman, Z. A., & Wilson, L. D. (2024). Mesoporous activated carbon derived from fruit by-product by pyrolysis induced chemical activation: optimization and mechanism for fuchsin basic dye removal. *International Journal of Phytoremediation*, 26(7), 1064-1075. <https://doi.org/10.1080/15226514.2023.2288904>.
- [26] Xu, Z. C., Zhang, B., Wang, T., Liu, J., Mei, M., Chen, S., & Li, J. (2023). Environmentally friendly crab shell waste preparation of magnetic biochar for selective phosphate adsorption: Mechanisms and characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 385, 122436. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122436>.
- [27] Puccia, V., & Avena, M. J. (2021). On the use of the Dubinin–Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. *Colloid and Interface Science Communications*, 41, 100376. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100376>.
- [28] Cheng, P., Liu, Y., Yang, L., Ren, Q., Wang, X., Chi, Y., Yuan, H., Wang, S., & Ren, Y. X. (2023). Phosphate adsorption using calcium aluminate decahydrate to achieve low phosphate concentrations: Batch and fixed-bed column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 109377. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109377>.
- [29] Han, D., Yang, J., Wang, H., Shen, J., Wu, G., Zhang, Z., Fan, R., Zhou, B., & Du, A. (2024). 3D-printed hybrid zirconia hydrogels for ultrahigh-efficiency phosphate adsorption. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7, 132. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00941-3>.
- [30] Cao, Y., Zhang, P., Chen, S., Huang, Y., Li, J., Du, H., Zhang, W., Chen, X., & Yu, D. (2024). ZnO/PUF composites with a large capacity for phosphate adsorption: adsorption behavior and mechanism studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 49342–49357. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34235-4>.
- [31] Li, J., Li, L., Zhang, S., & Cheng, W. (2025). Enhanced phosphate adsorption using Zr-Al and Ce-Al binary oxide nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 381, 113341. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113341>.
- [32] Wang, C. Y., Zhou, H. D., Wang, Q., Xu, B. X., & Zhu, G. (2024). Efficiency and mechanism of phosphate adsorption and desorption of a novel Mg-loaded biochar material. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 4425–4438. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31400-z>.