



Modified Shrimp-Shell Chitosan: Synthesis, Characterization and Application for Phosphate Removal from Wastewater

Kh. Amirsadat¹, H. Sharififard^{2*}, A. Lashanizadegan²

1- MSc. in Chemical Engineering, Yasouj University

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Yasouj University

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.

Received: 26 December 2024

Accepted: 9 April 2025

Page Number: 60-78

Keywords:

Phosphate,
Chitosan,
Activated Carbon,
Domestic Wastewater

Please Cite this Article Using:

Amirsadat, Kh., Sharififard, H., & Lashanizadegan, A. (2026). Modified Shrimp-Shell Chitosan: Synthesis, Characterization and Application for Phosphate Removal from Wastewater. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(143), 60-78, [In Persian].



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).



کیتوزان پوست میگوی اصلاح شده: سنتز، شناسایی و کاربرد برای حذف فسفات از پساب

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

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

پیام‌نگار: Hakimeh.sharifi@gmail.com

چکیده

وجود فسفات در آب‌های آلوده یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است. هدف این مطالعه، حذف فسفات از پساب شهری به وسیله کامپوزیت سه‌جزئی کیتوزان پوسته میگو/کربن فعال/نانوذرات آهن سنتز شده با روش سونوشیمیایی بود. کیتوزان از پوسته میگو با روش سونوشیمیایی سنتز شد و سپس، با استفاده از کربن فعال شده پوست پرتقال با سنتز کامپوزیت سه‌جزئی کیتوزان/کربن فعال/نانوذرات آهن (CACIC^۱) اصلاح شد. شناسایی گروه‌های عاملی کامپوزیت، ریخت‌شناسی سطح و منافذ آن و خواص تخلخل با شگردهای FTIR، SEM و BET بررسی شد. اثر pH محلول (۱-۶)، مقدار جاذب (۰/۱۵-۰/۰۵ گرم) و غلظت آلاینده (۲۰-۱۰۰ 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 درون‌ذره و بوید برای به تصویر کشیدن داده‌های جنبشی و همچنین، ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، و دوینین-رادوشکویچ برای تحلیل تعادل داده‌های جذب استفاده شد. نتایج نشان داد که جذب سینتیک شبه درجه دوم را تأیید می‌کند ($R^2=1$). همچنین، در بین ایزوترم‌های مورد مطالعه، الگوی لانگمویر به خوبی جذب فسفات روی کامپوزیت را توصیف کرد ($R^2=0/9996$) و حداکثر ظرفیت جذب ۳۱۲/۵ میلی‌گرم بر گرم کامپوزیت بود. pH بهینه جذب فسفات ۵/۹۲ بود. میزان فسفات جذب شده با CACIC در شرایط بهینه برابر با ۹۷/۰۵ mg/g به دست آمد. به طور کلی، می‌توان گفت که کامپوزیت کیتوزان/کربن فعال پوست پرتقال/نانوذرات آهن عملکرد خوبی در فرایند جذب یون فسفات در فرایند جذب ناپوسته دارد.

کلیدواژه‌ها:

فسفات،
کیتوزان،
کربن فعال،
پساب شهری

* یاسوج، دانشگاه یاسوج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

امیرسادات، خدیجه، شریفی فرد، حکیمه، و لشنی زادگان، اصغر. (۱۴۰۴). کیتوزان پوست میگوی اصلاح شده: سنتز، شناسایی و کاربرد برای حذف فسفات از پساب، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۳)، ۶۰-۷۸.

1. Chitosan/ Activated Carbon/ Iron NPs Composite (CACIC)

۱. مقدمه

امروزه گسترش شهرنشینی، پیدایش صنایع مختلف، افزایش سطح رفاه اجتماعی و عواملی دیگر، آسیب‌های جبران‌ناپذیری به محیط زیست زده‌است. جنگل‌زدایی، تخلیه پساب‌های شهری و صنعتی به رودخانه‌ها و دریاها، تخریب لایه اوزون به دلیل ورود کلروفلوئوروکربن‌ها، تغییرات اقلیمی در دهه‌های اخیر، کمبود منابع آب و عوامل دیگر، در مرکز توجه قرار گرفته‌است [۱،۲]. پساب شهری و صنعتی یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده است که اگر تصفیه نشود، آسیب‌های بسیاری به محیط زیست - به‌ویژه به منابع آب - وارد می‌کند [۳]. فسفات یکی از آلاینده‌های موجود در پساب‌های خانگی است که به دلیل کاربردهایی، مانند: فعالیت‌های بهداشتی انسان، استفاده از محصولات پاک‌کننده و یا جداسازی از سنگ معدن وارد پساب‌های خانگی و در نهایت وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود [۴]. فسفر می‌تواند به اشکال گونه‌گون در پساب وجود داشته باشد که از نظر فیزیکی به دو قسمت محلول و نامحلول و از نظر شیمیایی به ارتوفسفات، پلی فسفات و فسفر آلی تقسیم می‌شود. به طور متوسط، سالانه حدود ۵۰۰ تا ۱۱۰۰ گرم فسفر وارد محیط می‌شود [۵]. مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، حد مجاز فسفات آب آشامیدنی را 0.2 mg/L و حد مجاز فسفات را در پساب‌ها برای تخلیه به آب‌های سطحی حداکثر 6 mg/L مشخص کرده‌است [۶]. یکی دیگر از مهم‌ترین معضلات زیست‌محیطی مربوط به آب‌های راکد، کاهش منابع آب است. فسفات‌ها یکی از عوامل اصلی ایجاد و کنترل پدیده اوتروفیکاسیون در منابع آبی است. این پدیده منجر به رشد فراوان گیاهان آبی، رشد جلبک‌ها و برهم خوردن تعادل موجودات در منابع آبی می‌شود. بنابراین، حذف فسفات‌ها از محلول‌های آبی برای جلوگیری از اوتروفیکاسیون و حفظ کیفیت منابع محدود آب شیرین به‌ویژه در مناطق نزدیک به شهر ضروری است [۷].

مطالعات در سال‌های اخیر نشان داده‌است که پدیده جذب یک روش آسان و ارزان برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها است [۸]. در این روش با کمک یک جاذب منحصر به فرد می‌توان از ورود آلاینده‌های فسفات به منابع آبی جلوگیری کرد. محققان گزارش کرده‌اند که جاذب‌هایی مانند نانوکیتوزان اصلاح شده با لانتانیم [۹]، کربن

فعال شده با باگاس نیشکر [۱۰]، خاک زرد و قرمز آذربایجان غربی و شکل اصلاح شده آن با EDTA [۱۱]، کیتوزان نانومغناطیسی [۱۲]، کلینوپتیلولیت اصلاح شده [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 شده‌است. کیتوزان یک پلیمر طبیعی است که از پوسته سخت پوستان دریایی، از جمله میگو، استخراج می‌شود که از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید. کیتوزان و کیتین دارای ویژگی‌های قابل توجه از جمله خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری 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 شده‌است. در ساختار شیمیایی کیتوزان، گروه‌های هیدروکسیل و آمین وجود دارد که می‌توانند به عنوان محل جذب عمل کنند و با آلاینده‌های مختلف برهم‌کنش داشته باشند 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 برتری‌های کربن فعال این است که می‌توان آن را از زباله‌های جامد کشاورزی و صنعتی که محتوای کربن بالایی دارند، سنتز کرد [۱۹-۲۰].

اهمیت این تحقیق در استفاده از مواد طبیعی برای حذف آلاینده‌های فسفات از پساب در شرایط محیطی و کاهش اثرات زیست‌محیطی آن است. کیتوزان از پوسته میگو به روش سونوشیمیایی سنتز شد [۲۰]. پوست پرتقال با فعال‌سازی 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 فرایند جذب ناپیوسته استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱-۲ مواد

در این پژوهش، هیدروکسید سدیم به‌عنوان فعال‌کننده پوست پرتقال، فسفات سدیم برای تهیه محلول حاوی یون‌های فسفات، کلرید آهن برای 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 استفاده شد. تمام مواد شیمیایی استفاده شده ساخت Merck است.

۲-۲ سنتز و تعیین خواص مواد

۱-۲-۲ سنتز کربن فعال از پوست پرتقال

پوست پرتقال جمع‌آوری 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 (به‌عنوان عامل فعال‌ساز) با نسبت جرمی ۴:۱ (مقدار وزن فعال‌ساز ۴ برابر مقدار ماده اولیه) قرار گرفت (در سامانه به‌اندازه‌ای که هیدروکسید سدیم حل شود، آب مقطر ریخته شد). پودر پوست پرتقال آغشته به هیدروکسید سدیم، پس از خشک شدن در آون با دمای ۱۱۰°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 ۴۰۰°C درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از خشک شدن تا دمای محیط، کربن فعال تولید شده چند بار با آب مقطر جوشیده شسته و سپس، با استفاده از آون در دمای ۱۱۰°C خشک شد [۱۹]. میزان خاکستر کربن فعال سنتز شده مطابق روش ارائه شده در مرجع [۱۹] اندازه‌گیری شد و برابر با ۲/۸۳٪ به دست آمد.

۲-۲-۲ سنتز کیتوزان از پوست میگو

ابتدا پوسته‌های جمع‌آوری شده میگو با آب کاملاً شسته و پوسته‌های مرطوب در معرض نور خورشید قرار داده شد تا خشک شود. 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 میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۷ درصد وزنی در دمای اتاق غوطه‌ور شد و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت فراصوت (توان: ۱۸۰ وات، فرکانس: ۴۰ kHz) قرار گرفت. پس از سانتریفیوژ کردن، پوسته‌ها با آب (دیونیزه) شسته شد. فرایند شست‌وشو تا زمانی که pH آب حاصل از شست‌وشو ثابت شود، ادامه یافت. در ادامه، به منظور پروتئین‌زدایی از پوسته‌های دمیونیزه شده، این پوسته‌ها در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم (۱۰ درصد وزنی) قرار داده و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. پوسته‌های پروتئین‌زدایی شده به مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۵ درصد قرار داده شد و پس از فیلتراسیون، باقی‌مانده (کیتین) مجدداً با آب مقطر شست‌وشو داده شد. کیتین به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۰°C خشک شد. برای تهیه کیتوزان از کیتین، ۱۰ گرم کیتین در محلول هیدروکسید سدیم ۴۰ درصد در دمای ۶۵°C به مدت ۳ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت، کیتوزان به دست آمده تا pH حدود ۷ شسته و سپس، در آون با دمای ۶۰°C خشک شد [۲۰]. درجه استیل‌زدایی کیتوزان سنتز شده با روش تیتراسیون اسید- باز تعیین شد که برابر با ۸۹/۷۵٪ بوده است [۲۰].

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

۴ گرم کیتوزان سنتز شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول کلرید آهن (FeCl₃، 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 سلسیوس 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 کاغذ صافی عبور داده شد و گرانول‌های کامپوزیت چندین بار با آب دیونیزه شسته شد تا pH آب حاصل از شست‌وشو ثابت شود [۲۰]. کامپوزیت CACIC در آون با دمای ۶۰°C خشک شد.

۲-۴ آنالیزهای شناسایی

یکی از مشکلات کیتوزان پایداری شیمیایی پایین (انحلال) آن در محلول های 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) این گونه انجام شد: ۰/۲۵ گرم (اندازه گیری جرم با ترازوی با چهار رقم اعشار دقت) کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده در محلول های اسیدی (HCl) با pH برابر با ۱ ریخته شده اند و برای مدت زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ ساعت با استفاده از شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه به هم زده شدند. بعد از گذشت زمان های مورد نظر، جاذب ها از محلول با پالایش جدا شد و بعد از خشک شدن، جرم آن ها با ترازو تعیین شد. با مقایسه جرم اولیه و جرم نهایی، درصد جاذب حل شده حساب شد. از تجهیز SEM^۱ (میکروسکوپ الکترونی روبشی) مدل TESCAN VEGA3 (SEM) مجهز به آنالیز EDX و آنالیز mapping) برای توصیف ریخت شناسی کیتوزان، کربن فعال و سطح کامپوزیت سنتز شده استفاده شد. برای شناسایی گروه های عاملی کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت از طیف سنجی فروسرخ (FTIR) (مدل Spectroum GX شرکت پرکین المر) استفاده شد. هم چنین، برای اندازه گیری خواص تخلخل کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت از دستگاه اندازه گیری سطح ویژه Belsorp mini II استفاده شده است. هم چنین، پتانسیل زتای جاذب کامپوزیتی با استفاده از دستگاه هم چنین، پتانسیل زتای جاذب کامپوزیتی با استفاده از دستگاه Zetasizer (UK, Malvern) در مقادیر مختلف pH اندازه گیری شد (برای اندازه گیری pH_{ZPC} (pH نقطه بار صفر)).

۲-۳ حذف فسفات از محیط آبی در فرایند جذب ناپوسته

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

به منظور مقایسه توانایی جاذب های کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده، آزمایش های جذب این گونه 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 جاذب های 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 و غلظت نهایی

1. Scanning Electron Microscope (SEM)

فسفات در محلول با دستگاه نورطیف سنج اندازه گیری شد. در نهایت، ظرفیت جذب (q (mg/g)) هر جاذب با رابطه (۱) حساب 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 است. غلظت اولیه و غلظت نهایی فسفات با واحد mg/L با نمادهای C_0 و C_f بیان شده است. نتایج حاصل نشان داد که میزان فسفات جذب شده با هر گرم از جاذب های کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت به ترتیب برابر با $۶۵/۳۰$ ، $۸۳/۵۰$ و $۹۴/۶۰$ به دست آمد. این داده ها بیانگر افزایش توانایی جذب کیتوزان با انجام فرایند اصلاح است.

۲-۳-۲ بررسی اثر مشخصه های فرایند

عوامل مؤثر بر فرایند جذب، pH محلول (۱-۶)، غلظت فسفات (۲۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، و مقدار جاذب (۰/۰۵-۰/۱۵ گرم) در نظر گرفته شده است. به دلیل برخی محدودیت های آزمایشگاهی، مقدار مشخصه α در طراحی آزمایش برابر یک در نظر گرفته شد (face centered). جدول (۱) مشخصه های مورد بررسی و سطوح مورد نظر از هر کدام را ارائه می دهد. آزمایش ها بر اساس طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی (CCD) از روش های سطح پاسخ (RSM^۳) با نرم افزار Design Expert 10.0.4 مشخص شد که در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۱. سطوح مشخصه های مورد بررسی.

Table 1. Levels of parameters under investigation.

Parameters	Levels				
	- α	-1	0	+1	+ α
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

2. Central Composite Design (CCD)

3. Response Surface Methodology

۲-۳-۳ بررسی سینتیک جذب فسفات

برای بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب، آزمایش‌های سینتیکی به شرح زیر انجام شد: محلول یون فسفات با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آماده شد. pH محلول بر روی pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل (۵/۹۰) تنظیم شد (با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک). ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۰۵ گرم جاذب ریخته شد و ارلن‌ها به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، 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 شد و غلظت یون‌های فسفات باقی‌مانده در محلول با طیف‌سنجی نورطیف‌سنج مشخص شد. مقدار یون‌های جذب شده با استفاده از رابطه (۱) تعیین و داده‌های به دست آمده از الگوهای سینتیکی شبه درجه یک^۱، شبه درجه دوم^۲، نفوذ درون‌ذره^۳ و مدل بوید^۴ تجزیه و تحلیل شد.

برای تهیه محلول خوراک با غلظت‌های مشخص شده، نمک فسفات سدیم به وسیله ترازو با دقت ۴ رقم اعشار وزن شد و در بالون حجمی ریخته شد. سپس، آب مقطر به آن افزوده شد تا به حجم مورد نظر برسد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آماده شده در ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتر 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 ۰/۰۰۱ ± گرم وزن شد، سپس، به ارلن مایر اضافه شد. سپس، ارلن‌ها به مدت ۳ ساعت در یک شیکر با سرعت ثابت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار گرفت. پس از این مدت، محلول‌ها با استفاده از کاغذ صافی از جاذب جدا شد و غلظت نهایی فسفات در محلول با دستگاه نورطیف‌سنج اندازه‌گیری شد. در نهایت، ظرفیت جذب (q (mg/g)) به دست آمده (طبق رابطه (۱)) در تفسیر نتایج به عنوان پاسخ سامانه استفاده شد و پس از تجزیه و تحلیل نتایج، شرایط بهینه با نرم‌افزار طراحی آزمایش تعیین شد.

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

1. Pseudo-First-Order Model

2. Pseudo-Second-Order Model

3. Intra-Particle Diffusion Model

4. Boyd's Kinetic Model

روابط ریاضی مدل‌های مذکور در روابط (۲) تا (۵) ارائه شده است. فرایند جذب یک جذب شونده به وسیله جاذب شامل چندین مرحله است که عبارت است 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 داخلی) رخ می‌دهد و جاذب می‌رسند. سپس، نفوذ درون ذره‌ای (نفوذ داخلی) رخ می‌دهد و مولکول‌های جذب شونده با نفوذ درون ذره‌ای (داخلی) به مراکز فعال سطح جاذب می‌رسد. این مرحله با دو سازوکار نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی انجام می‌شود. سپس، مولکول‌های جذب شونده با برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی در مکان‌های جذب سطح داخلی و خارجی جاذب جذب می‌شوند.

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

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

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

$$B * t = -0.4977 - \ln(1 - \frac{q_t}{q_e}) \quad \text{مدل بوید}$$

در این روابط، q_t (mg/g) و q_e (mg/g)، به ترتیب میزان فسفات جذب شده با جاذب در زمان تعادل و در زمان تماس t است. ثابت‌های سرعت مدل شبه مرتبه اول، دوم و انتشار درون ذره‌ای، به ترتیب با K_{id} (mg g⁻¹ min^{-1/2}) و K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹)، K_1 (min⁻¹) نشان داده شده است. وقتی داده‌های سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند، بیانگر برهم‌کنش‌های فیزیکی، مانند برهم‌کنش ضعیف و اندروالسی بین مولکول‌های جذب شونده و سطح جاذب است [۲۱] و زمانی که مدل شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی سینتیک جذب مطابقت داشته باشد، سازوکار 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 سازوکار محدودکننده سرعت است. در غیر این صورت، نفوذ خارجی (نفوذ فیلمی)، علاوه بر نفوذ داخلی،

مهم است. هم‌چنین، با بررسی عرض از مبدأ 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 از مبدأ آن صفر شود، بیانگر این نکته است که مرحله کنترل سرعت در فرایند جذب، نفوذ داخلی است. وگرنه، اگر نمودار غیر خطی یا خطی باشد، اما از مبدأ عبور نکند، بیانگر اهمیت نفوذ فیلمی در فرایند جذب است. مشخصه 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 به هم زدند. در پایان محلول از راه پالایش با کاغذ صافی از جاذب جدا شد و غلظت نهایی با نورطیف‌سنج ارزیابی شد. با تعیین مقدار فسفات جذب شده q ، داده‌ها با ایزوترم‌های تعادلی فروندلیچ^۱، لانگمویر^۲، و دوبینین-رادوشکوویچ^۳ تجزیه و تحلیل شد (روابط (۶)، (۷) و (۸)). به منظور بررسی ترمودینامیک فرایند جذب فسفات، آزمایش‌های تعادلی در سه دمای ۲۵°C، ۳۵°C و ۴۵°C انجام شد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad \text{(۶) لانگمویر}$$

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F) \quad \text{(۷) فروندلیچ}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \frac{\epsilon^2}{2E^2} \quad \text{(۸) دوبینین-رادوشکوویچ}$$

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

در این روابط، C_e (mg/L) مقدار فسفات باقی‌مانده در محلول بعد از رسیدن به تعادل است. مشخصه‌های 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 است. مشخصه‌های

1. Freundlich
2. Langmuir
3. Dubinin-Radushkevitch

هیدروکسید سدیم (حلال واجذبی) انجام شد. ۰/۰۵ گرم از جاذب اشباع شده با ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از شست و شوی متوالی با آب و خشک کردن، جاذب کامپوزیتی احیاء 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. داده‌های ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد 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 می‌شود، ولی هنگامی که با کربن فعال و نانوذرات فلزی اصلاح می‌شود، به دلیل برهم کنش بین گروه‌های عاملی کیتوزان، کربن فعال و نانوذرات آهن میزان پایداری شیمیایی آن افزایش می‌یابد که حتی بعد از ۱۵ ساعت تماس با محلول اسید قوی انحلالی رخ نمی‌دهد و پایدار است.

شکل (۱-۱) تصویر SEM را از سطح کیتوزان سنتز شده نشان می‌دهد که بیانگر متخلخل نبودن سطح کیتوزان است. سطح متخلخل کربن فعال سنتز شده در تصویر شکل (۱-۱) نشان داده شده است. شکل (۱-۱) حضور نانوساختارها را بر روی سطح کامپوزیت و هم‌چنین، کاهش تخلخل کربن فعال را نشان می‌دهد. این نانوساختارها می‌تواند نانوذرات آهن باشد [۲۴]. شکل (۱-۱) نمودار mapping کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد که بیانگر توزیع عناصر کربن، آهن، اکسیژن و نیتروژن در ساختار کامپوزیت است.

ایزوترم فرندلیج K_F ($\text{mg g}^{-1} \text{L}^{1/n} \text{mg}^{-1/n}$) و n به ترتیب ثابت فرندلیج (شاخص ظرفیت جذب جاذب) و مشخصه‌ای که مطلوبیت فرایند را نشان می‌دهد. مشخصه q_{max} (mol/g) حداکثر ظرفیت تئوری جاذب و مشخصه E (J/mol) میانگین انرژی آزاد جذب سطحی به ازای هر مولکول جذب شده است که از محلول بالک به سطح منتقل می‌شود. مطالعه ترمودینامیکی فرایند 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 عبارت‌اند از:

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

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

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11) \text{ معادله وانت هوف}^1$$

در این روابط (R (8.314 (J/mol.K)) ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق سامانه (K)، K ثابت تعادل فرایند جذب است که با تطبیق داده‌های تعادلی با مدل‌های تعادلی تعیین می‌شود.

۲-۴ بازیابی و احیای جاذب

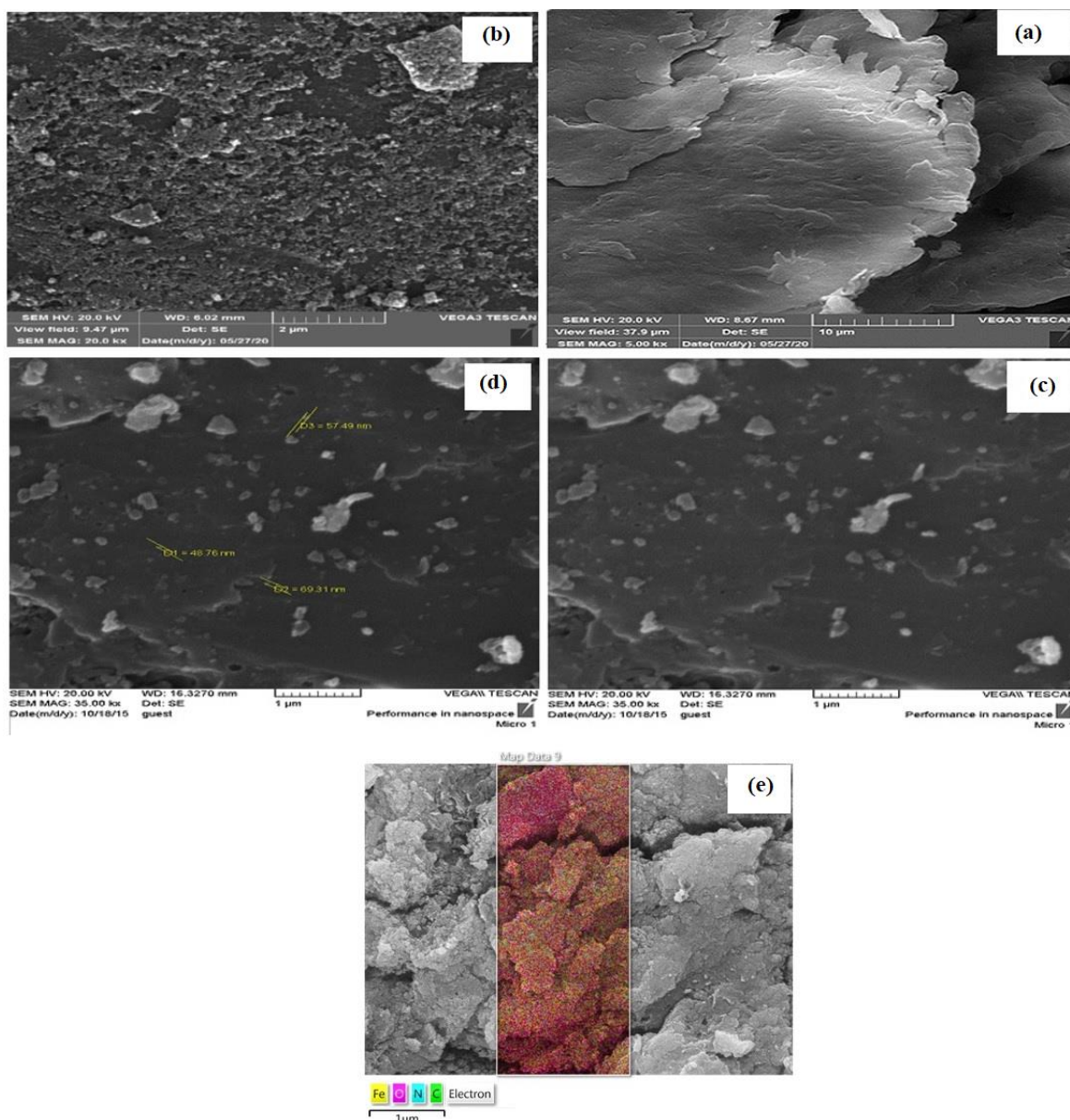
توانایی استفاده مجدد و احیای جاذب کامپوزیتی در ۵ چرخه جذب/واجذب بررسی شد. ابتدا فرایند جذب فسفات در شرایط بهینه به دست آمده از مرحله قبل انجام شد. پس از جداسازی جاذب اشباع از محلول باقی مانده و خشک کردن آن در آون، فرایند دفع فسفات جذب شده از کامپوزیت اشباع با استفاده از محلول ۰/۵ مولار

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

1. Van't Hoff Equation

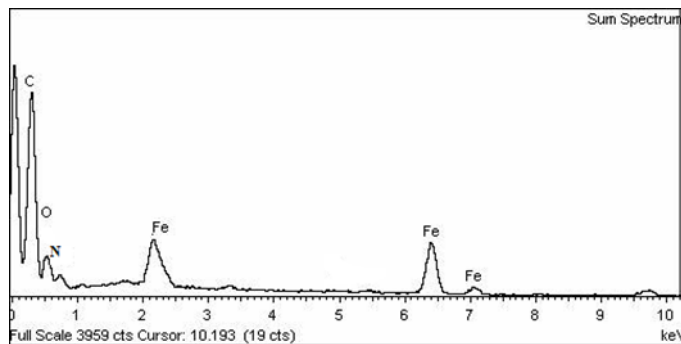


شکل ۱. نتایج آنالیز SEM (a) کیتوزان، (b) کربن فعال، (c, d) کامپوزیت CACIC، (e) آنالیز Mapping کامپوزیت CACIC. Figure 1. SEM images of (a) Chitosan, (b) Activated carbon, (c,d) CACIC composite, (e) Mapping analysis of CACIC composite.

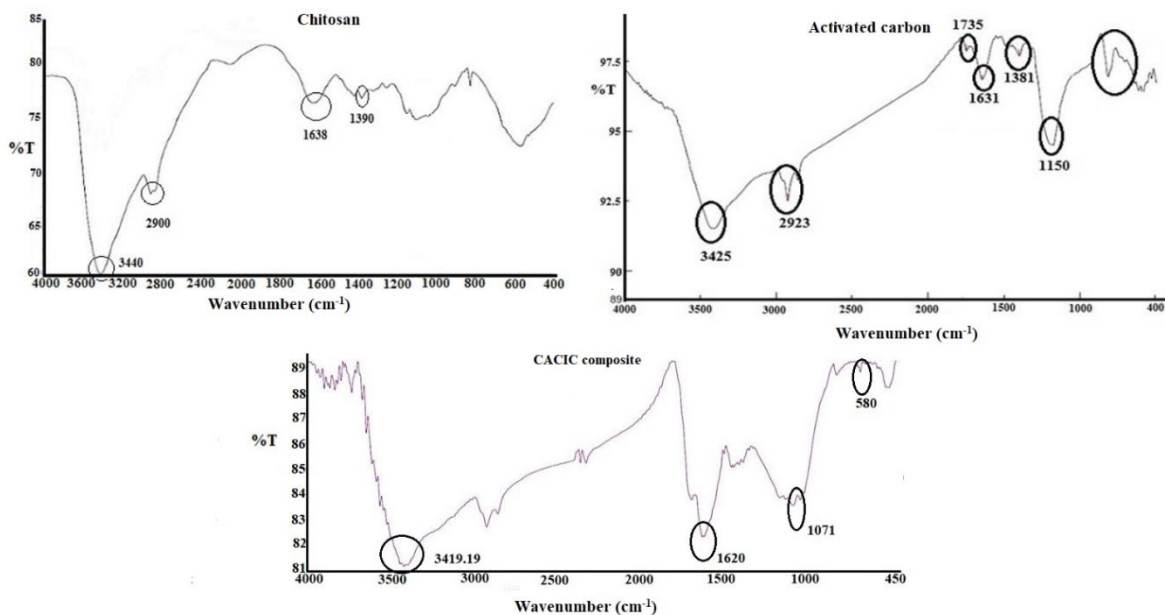
ارتعاش پیوند O-H و ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک را بیان می‌کند. پیک‌های مشاهده شده در محدوده عدد موج $1750-1600 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند C=O (گروه کربونیل) در گروه‌های کربوکسیلیک اسید، کتون و آلدهیدی اشاره دارد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده عدد موج $1380-1150 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی پیوند C-O در گروه‌های فنولی و آلکوکسی موجود در ساختار کربن فعال را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده عدد موج $900-700 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر پیوند C-H در ترکیبات

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

در شکل (۳) طیف‌های FTIR کربن فعال، کیتوزان و کامپوزیت سنتز شده ارائه شده است. در طیف مربوط به کربن فعال پیک‌های مشاهده شده در عدد موج‌های 3425 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} به ترتیب



شکل ۲. طیف EDX کامپوزیت CACIC.
 Figure 2. EDX spectrum of CACIC composite.



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

اسید کربوکسیلیک است. پیک مشاهده شده در $1620/16$ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی آلیفاتیک C-H در ترکیبات لاکتون است. پیک مشاهده شده در عدد موج $1071/26$ 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} نشان‌دهنده ارتعاش پیوند Fe-O است و این نتایج، نشان‌دهنده 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. نتایج حاصل از بررسی تخلخل جاذب‌های سنتز شده نشان داد که

آلکینی است. طیف ارائه شده برای کیتوزان سنتز شده دارای چهار پیک مشخصه است که عبارت‌اند از: (۱) پیک در عدد موج 3440 cm^{-1} که می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H و یا ارتعاش امتدادی پیوند N-H باشد، (۲) پیک در عدد موج 2900 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک است، (۳) پیک مشخصه گروه‌های آمینی کیتوزان (-NH_2) در عدد موج 1638 cm^{-1} و (۴) پیک در عدد موج 1390 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش تغییر شکل پیوند N-H است [۲۰]. بررسی طیف FTIR کامپوزیت حضور گروه‌های عاملی مختلف را بر روی سطح آن نشان می‌دهد. پیک در عدد موج $3419/19$ cm^{-1} نشان‌دهنده وجود یک گروه هیدروکسیل مربوط به ترکیبات فنلی و یک هیدروکسیل مربوط به

تجزیه و تحلیل نتایج طراحی آزمایش از روش‌های آماری با استفاده از نرم افزار *Design Expert 10.0.4* استفاده شد. مدل‌های مختلف از جمله خطی، برهم‌کنش دوعاملی، درجه دوم و مکعبی با نرم افزار برای یافتن یک مدل ریاضی مناسب برای توصیف فرایند جذب فسفات بررسی شد. جدول (۴) مشخصه‌های مربوط به ارزیابی دقت مدل‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های ارائه شده در این جدول، مناسب بودن مدل درجه دوم را برای مطابقت با داده‌ها و پیش‌بینی پاسخ در شرایط عملیاتی مختلف (در محدوده ارائه شده در جدول (۲)) نشان می‌دهد. مقدار R^2 نزدیک به ۱ است و مشخصه‌های $Predicted R^2$ و $Adjusted R^2$ نزدیک به یکدیگر و نزدیک به ۱ است. 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 نشان‌دهنده مطلوبیت این مدل است. ضریب تغییرات (% C.V) از تقسیم انحراف معیار بر مقدار میانگین داده‌ها (پاسخ‌ها) به دست می‌آید و میزان پراکندگی در واحد میانگین را بیان می‌کند. هم‌چنین، این مشخصه بیانگر تکرارپذیری داده‌ها و مدل به دست آمده است. با توجه به مقدار کم %C.V و انحراف استاندارد (Std. Dev)، می‌توان فرض کرد که داده‌ها دارای پراکندگی نسبتاً کمی با یکدیگر هستند. مقدار Adeq Precision بیشتر از ۴ مطلوب است.

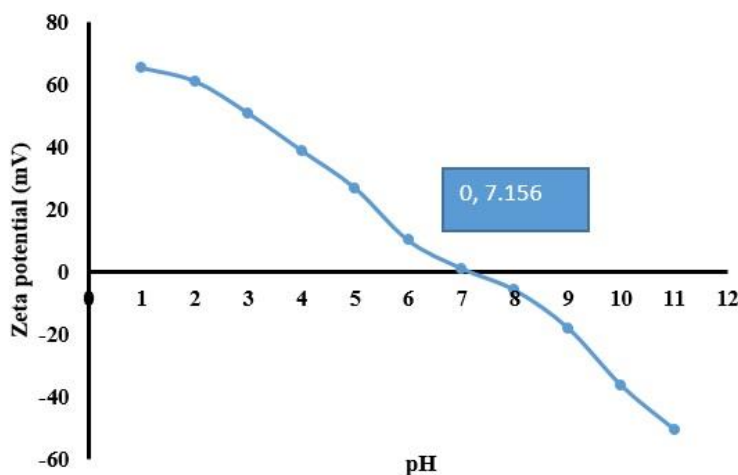
مساحت سطح ویژه کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده به ترتیب $22 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $1326 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1043 \text{ m}^2/\text{g}$ است. حجم کل حفره‌ها برای نمونه‌های کیتوزان، کربن فعال و کامپوزیت سنتز شده عبارت است از $0.0011 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، $1/0.091 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $0.7055 \text{ cm}^3/\text{g}$. داده‌های حاصل بیانگر متخلخل نبودن 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 چشم‌گیری 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 ۷/۱۵۶ صفر شده است؛ یعنی 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) است.

۲-۳ بررسی تأثیر متغیرها

۱-۲-۳ بررسی اثر مشخصه‌ها

آزمایش‌ها مطابق جدول (۲) انجام و پاسخ (ظرفیت جذب) حساب شد و در جدول (۲) برای هر آزمایش آمده است. برای



شکل ۴. پتانسیل زتای جاذب کامپوزیت در مقادیر مختلف pH.

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

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		

غلظت اولیه و مقدار جاذب بر پاسخ تأثیر می‌گذارد. داده‌های ارائه شده در این جدول، اثر سهمی مشخصه مقدار جاذب و اثر خطی مشخصه غلظت اولیه فسفات را بر راندمان جاذب فسفات با استفاده از کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد [۲۵]. رابطه (۱۲) مدل درجه دوم پیشنهاد شده با نرم افزار *Design Expert 10.0.4* را برای پیش‌بینی مقدار فسفات جاذب شده (q) بر حسب مشخصه‌های pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات نشان می‌دهد. میزان فسفات جذب شده حساب شده با این رابطه در جدول (۲) ارائه شده است که به داده‌های تجربی بسیار نزدیک است.

جدول ANOVA (تحلیل واریانس) برای فرایند جذب فسفات با کامپوزیت CACIC در جدول (۵) ارائه شده است. مقدار F-Value مدل برابر با ۲۴۲۰۴/۲۳، مقادیر p-value برای مدل (< ۰/۰۰۰۱) و عدم تناسب (۰/۳۶۳۲) مدل پیشنهادی نشان‌دهنده دقت قابل قبول مدل پیشنهادی (مدل مرتبه دوم) برای پیش‌بینی و توصیف فرایند جذب فسفات است [۲۵]. با توجه به مقادیر p-value می‌توان گفت که مشخصه pH تأثیر ناچیزی بر پاسخ فرایند (میزان جذب فسفات) دارد؛ ولی مشخصه‌های مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات بر پاسخ نهایی بسیار تأثیرگذار است. همچنین، برهم‌کنش مشخصه‌های

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

(۱۲)

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

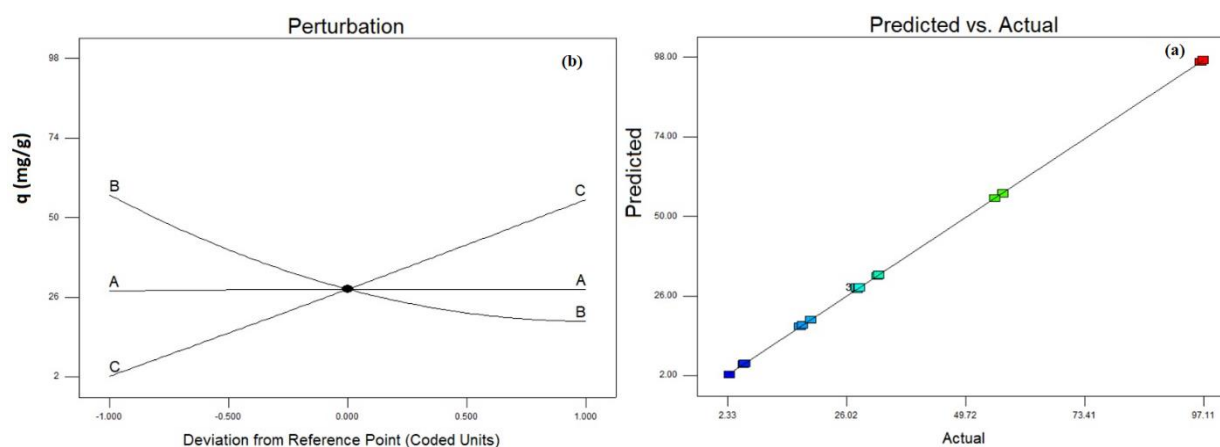
Table 5. Analysis of Variance (ANOVA) for batch adsorption of Phosphate.

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-a) مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده با مدل مرتبه دوم (رابطه ۱۲) را نشان می‌دهد که بیانگر دقت بسیار بالای مدل پیشنهاد شده برای توصیف فرایند جذب فسفات به وسیله کامپوزیت CACIC است. نمودار آشفستگی^۱ ارائه شده در شکل (۵-b) بیانگر بی‌تأثیری مشخصه pH بر میزان جذب فسفات، تأثیر سهمی مشخصه مقدار جاذب و تأثیر خطی غلظت اولیه بر میزان جذب فسفات است.

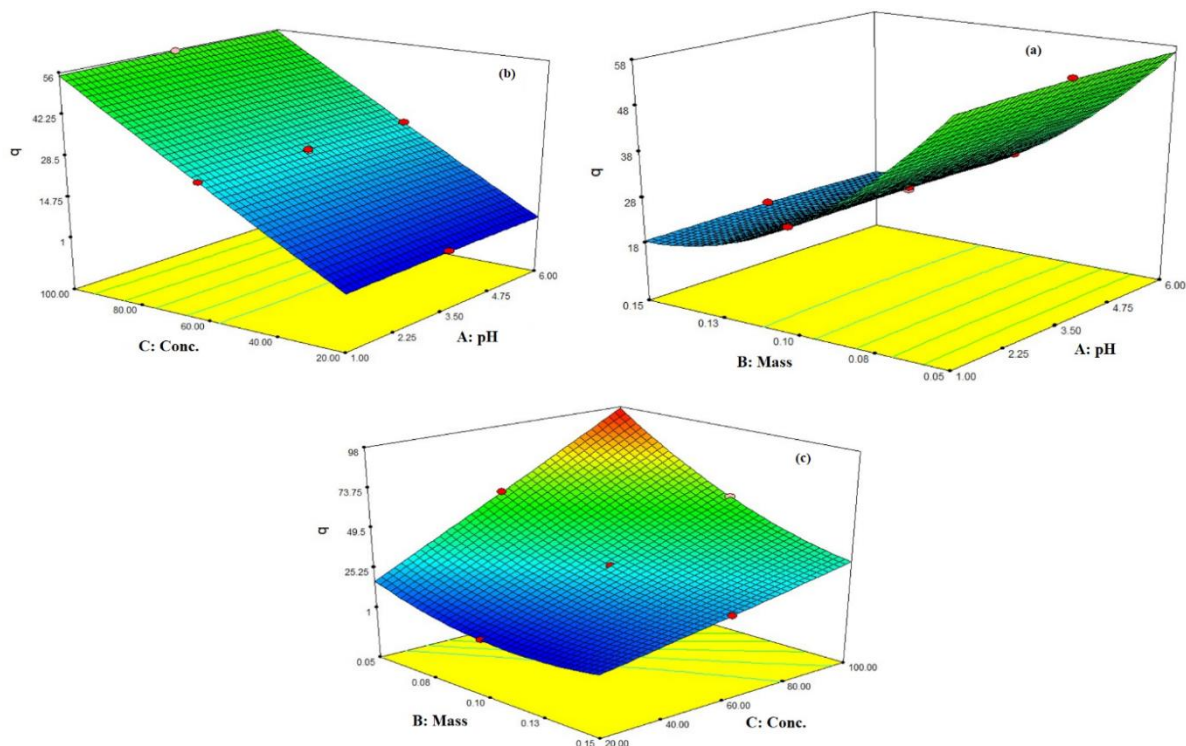
نمودارهای سه‌بعدی (3D) اثر مشخصه‌های pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه بر میزان جذب فسفات جاذب کامپوزیتی سنتز شده در شکل (۶) ارائه شده است. شکل (۶-a,b) بیانگر این نکته است که با افزایش pH محلول، در مقادیر مختلف مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات، میزان فسفات جذب شده تغییر چندانی نکرده است. در pH بالاتر از ۲/۱ فسفات به شکل آنیون‌های $H_2PO_4^-$ ، HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} وجود دارد [۲۶]. مقدار pH نقطه بار صفر (pHzPC) کامپوزیت CACIC از راه اندازه‌گیری پتانسیل زتای سطح جاذب در مقادیر مختلف pH برابر ۷/۱۵ به دست 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. باتوجه به بار منفی

گونه‌های فسفات در این محدوده pH و سطح مثبت جاذب، گونه‌های آنیونی فسفات با برهم‌کنش الکترواستاتیک در سطح مثبت جاذب جذب 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 باتوجه 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. باتوجه به داده‌های ارائه شده در شکل (۶-b,c) 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-a,c) 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 فرایند جذب آسان‌تر فسفات می‌شود، اما طبق رابطه (۱) که در آن میلی‌گرم جاذب در هر گرم جاذب تقسیم می‌شود، مخرج بزرگ‌تر می‌شود، اما کسر نسبت به مخرج افزایش نمی‌یابد، که ظرفیت جذب را باتوجه به میلی‌گرم در گرم کاهش می‌دهد. این امر را می‌توان در مقالات دیگر مشاهده کرد [۲۱].



شکل ۵. (a) مقادیر تجربی بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده با رابطه ۱۲؛ (b) نمودار آشفستگی.

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

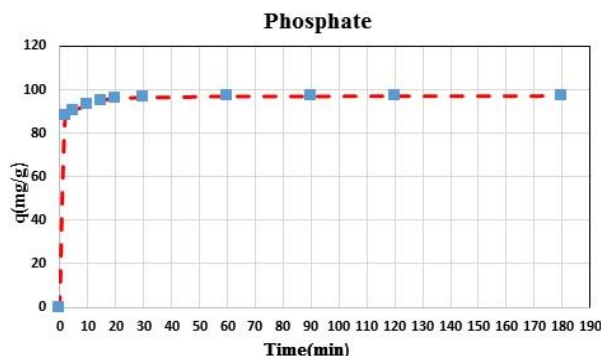


شکل ۶. نمودارهای سه بعدی برای اثر همزمان (a) pH و مقدار جاذب، (b) pH و غلظت اولیه فسفات، (c) مقدار جاذب و غلظت اولیه فسفات.

Figure 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

ماده جذب شونده در محلول بالک، اندازه مولکول جذب شونده، ساختار حفره ها و ساختار شیمیایی (گروه های عاملی) جاذب و درجه اختلاط بستگی دارد. در آزمایش های جذب با گذشت زمان و افزایش تعداد یون های فسفات جذب شده، تعداد محل های جذب کاهش می یابد که فرایند جذب را کند می کند و پس از ۶۰ دقیقه جذب به تعادل می رسد.

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



شکل ۷. اثر زمان بر میزان فسفات جذب شده با CACIC.

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

۲-۲-۳ سینتیک جذب فسفات

یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب است. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، حدود ۸۸ درصد از جذب فسفات پس از ۵ دقیقه انجام می شود و فرایند جذب پس از ۶۰ دقیقه به تعادل می رسد. سرعت جذب و مقدار جذب شده روی سطح جاذب (q) به غلظت

۳-۲-۳ تعادل جذب فسفات و تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی از سه مدل تعادلی لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ (D-R) برای آنالیز جذب فسفات با کامپوزیت CACIC استفاده شد. شکل (۸) مطابقت هر مدل تعادلی را با مقادیر تجربی نشان می‌دهد. ثابت‌ها و ضرایب رگرسیون این ایزوترم‌ها در جدول (۷) ارائه شده است. باتوجه به مقدار رگرسیون مدل‌های جدول (۷)، مدل لانگمویر با نتایج هم‌خوانی بیشتری دارد که به معنی جذب یکنواخت و تک‌لایه‌ای یون‌های فسفات بر روی سطح جاذب کامپوزیتی است. مشخصه E به دست آمده از ایزوترم D-R نشان‌دهنده غلبه جذب شیمیایی است؛ زیرا بیشتر از ۸ (kJ/mol) است [۲۷]. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) (به عنوان یک مشخصه ثابت مدل لانگمویر) بیانگر حداکثر مقدار فسفات قابل جذب با 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، ۲۸-۳۲].

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 شد و ثابت این مدل‌ها و ضرایب رگرسیون حاصل از تطبیق داده‌ها در جدول (۶) ارائه شده است. باتوجه 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 دارد. هم‌چنین، مقدار فسفات جذب شده در زمان تعادل حاصل از آزمایش‌های تجربی ($q_{e,exp}$) (باتوجه به شکل (۷)) برابر با ۹۸/۶۷ است که با مقدار فسفات جذب شده در زمان تعادل، به دست آمده از مدل شبه درجه دوم (q_e) بسیار نزدیک است. بنابراین، می‌توان گفت که سازوکار غالب جذب فسفات برهم‌کنش‌های شیمیایی است و میزان جذب بیشتر به تعداد محل‌های جذب موجود در سطح جاذب بستگی دارد. باتوجه به عرض از مبدأ غیر صفر برای مدل نفوذ درون ذره و مدل بوید، مشخص شد که در فرایند جذب فسفات به وسیله کامپوزیت CACIC هر دو مرحله نفوذ فیلمی و نفوذ درون ذره‌ای مهم و تأثیرگذار است.

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	$K_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ 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

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

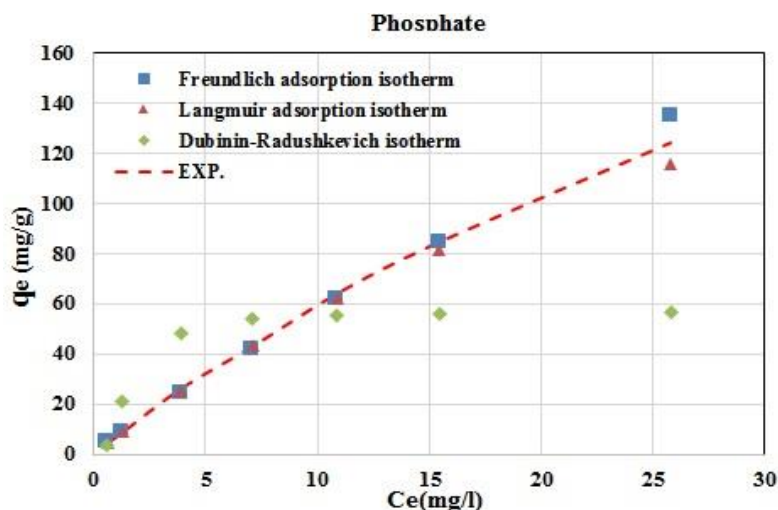
Table 7. Results of matching phosphate equilibrium data with different isotherms.

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

جدول ۸. ظرفیت جذب برخی جاذب‌های استفاده شده برای فسفات.

Table 8. Adsorption capacities of some adsorbents for phosphate.

Adsorbent	$q_{max}(\text{mg/g})$	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



شکل ۸. پیش‌بینی مقدار فسفات جذب‌شده در زمان تعادل با ایزوترم‌های مختلف.

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

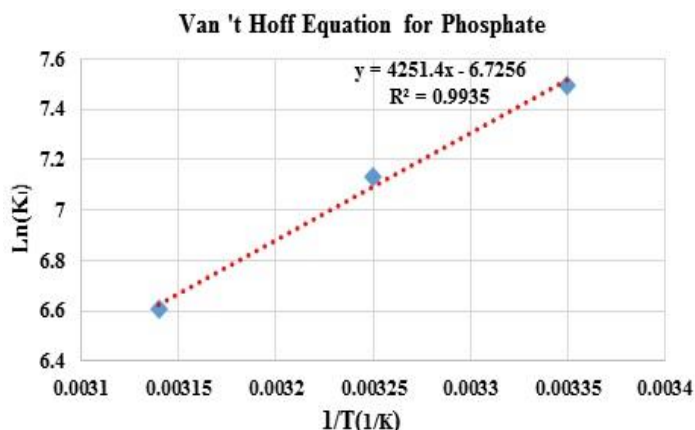
حساب‌شده‌است، ΔG° ، ΔH° و ΔS° است که در جدول (۹) نشان داده شده‌است. با رسم $\ln(K_L)$ بر حسب $1/T$ (رابطه ۱۱) و تعیین شیب و عرض از مبدأ، مشخصه‌های ΔH° و ΔS° حساب می‌شود. (شکل (۹)) و مقدار مشخصه ΔG° با رابطه (۹) حساب می‌شود. منفی بودن مشخصه ΔH° نشان می‌دهد که عملیات جذب سطحی فسفات بر روی کامپوزیت گرمازا است و منفی بودن مشخصه ΔG° ، نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است.

به‌منظور تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی فرایند جذب فسفات با کامپوزیت، آزمایش‌های تعادلی در ۳ دمای فرایندی متفاوت انجام شد و با برازش داده‌های تعادلی حاصل با مدل تعادلی لانگمویر، مشخصه ثابت تعادل K_L (ثابت مدل لانگمویر) در هر دما حساب شد. با افزایش دما، ثابت لانگمویر، K_L ، کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد که عملیات جذب یون فسفات با کامپوزیت گرمازا است. سه مشخصه مهم ترمودینامیکی عملیات جذب که

جدول ۹. مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب فسفات.

Table 9. Thermodynamic parameters of phosphate adsorption.

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

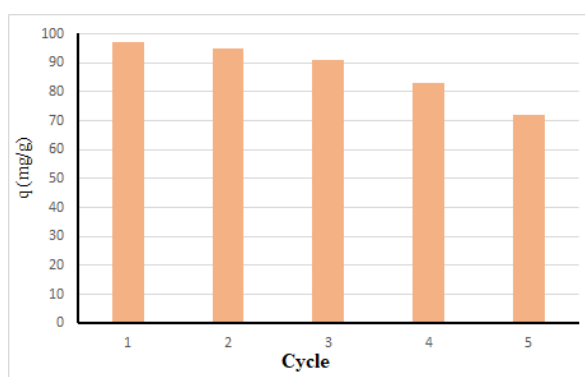


شکل ۹. رسم معادله وانت‌هوف (رابطه ۱۱) برای جذب یون فسفات.

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

۳-۲ بررسی احیا 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 است. این کاهش می‌تواند به این دلایل 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.

Figure 10. Amount of adsorbed phosphate in consecutive cycles.

۴. نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق ارزیابی کارایی کامپوزیت کیتوزان اصلاح شده با کربن فعال و یون آهن (CACIC) به عنوان یک جاذب کم‌هزینه و 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. باتوجه به نتایج حاصل از بررسی اثر مشخصه‌ها با روش طرح مرکب مرکزی، یک گرم کامپوزیت می‌تواند ۹۷/۰۵ میلی‌گرم فسفات را در pH=5.92، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم جذب کند (شرایط بهینه). داده‌های تعادل جذب به خوبی با ایزوترم لانگمویر سازگار است. روند داده‌های سینتیک جذب (تطابق با مدل شبه مرتبه دوم) نشان‌دهنده غالب بودن جذب شیمیایی است. همچنین، طبق محاسبات ترمودینامیکی، فرایند جذب انجام شده بر روی سطح کامپوزیت گرمازا و خودبه‌خودی است. با استفاده از مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب فسفات ۳۱۲/۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود.

کامپوزیت CACIC قابلیت احیا و استفاده مجدد در ۵ چرخه متوالی را دارد. باتوجه به نتایج این مقاله، مشاهده شد که کامپوزیت سنتز شده در حذف فسفات از پساب موفق بوده است و می‌تواند نامزد استفاده در سطح صنعتی باشد.

مراجع

- [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](https://doi.org/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. *Bioresour Technol*, 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., & Hosseinfard, 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., Noorisepehr, 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] Noorisepehr, 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 clinoptilolite. *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., & Hosseini-rad, 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., & Minteer, 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>.