



Environment and Water Engineering

Homepage: www.jewe.ir



ISSN: 2476-3683

Research Paper

Effect of pH and Ionic Strength on Removal of Phosphorus Efficiency from Aqueous Solution Using Modified Mineral Adsorbents

Somayeh Moharami^{1*}

¹Assist. Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources, Semnan University, Semnan, Iran

Article information

Received: December 18, 2022

Revised: January 15, 2023

Accepted: January 21, 2023

Keywords:

Adsorption Isotherms

Double Layer Model

Maximum Sorption Capacity

Thermodynamic Parameters

*Corresponding author:

s.moharami@semnan.ac.ir



Abstract

Phosphorus (P) is considered the leading cause of eutrophication in natural water and has received considerable attention recently from the scientific community. In this study, P removal from aqueous solutions was investigated using bentonite, kaolinite, calcite, and zeolite mineral adsorbents modified with extract of walnut shell and wheat straw, chitosan, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), and malic acid. Phosphorus sorption was evaluated using adsorption isotherms equations. Modified adsorbents with chitosan obtained the maximum sorption capacity of P. The results showed that P sorption capacity by Chitosan-adsorbents including bentonite (0.35 mg/g), calcite (2.09 mg/g), kaolinite (0.41 mg/g) and zeolite (0.43 mg/g) was improved by ~ 129, 102, 128 and 119%, respectively compared with unmodified adsorbents (bentonite (0.27mg/g), calcite (2.04 mg/g), kaolinite (0.32 mg/g) and zeolite (0.36 mg/g). Langmuir and Freundlich models were used to simulate the sorption of P on modified adsorbents. The double layer model (DLM) could predict P adsorption by modified adsorbents over a wide pH range and varying ionic strength. Thermodynamic parameters showed that the nature of P adsorption by these adsorbents was non-spontaneity nature.

How to cite this paper: Moharami, S. (2024). Effect of pH and ionic strength on the removal phosphorus efficiency from aqueous solution using modified mineral adsorbents. *Environ. Water Eng.*, 10(1), 18-36. DOI: <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.377337.1834>. [In Persian].



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Phosphorus (P) is a naturally occurring element found in the earth's crust, water, and all living organisms. The benefits of adsorption technology are its high efficiency, easy handling, availability of different adsorbents, and cost-effectiveness. Various types of adsorbent, such as zeolite, fly ash, blast furnace slag, steel furnace slag, aluminum, and iron oxides have been widely investigated in recent years. Numerous researchers have modified the surface of adsorbents to achieve better P removal from wastewater. Previous studies have indicated that P adsorption is dependent on ionic strength and pH. Surface complexation models (SCMs) have been highly successful in describing the sorption of P onto adsorbents under varying pH and ionic strength. Of the most commonly used SCMs, the double-layer model (DLM) is the best option for modeling metal adsorption due to the small number of required parameters compared to other SCMs. To our knowledge, there are limited reports of the application of SCMs to describe P sorption as a function of pH and ionic strength on modified adsorbents. The objective of this study was to examine the feasibility of using modified adsorbents for P removal from aqueous solution. Effects of pH and ionic strength on P adsorption capability were also investigated using DLM.

Material and Methods

The tested adsorbents in the present investigation were minerals (i.e., bentonite, calcite, kaolinite, and zeolite). Extract of walnut shell and wheat straw, chitosan, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), and malic acid were used to modify mineral adsorbents. The P solutions were prepared by diluting the stock solution of 1000 mg/l (calculated as P, prepared by dissolving KH_2PO_4 in de-ionized water) to desired concentrations. The adsorption isotherms of the P with modified minerals were determined based on batch analysis. Modified adsorbents were allowed to equilibrate with solutions at different initial P

concentrations as 0, 5, 50, 100, 150, 200, and 250 mg/l. Langmuir and Freundlich isotherm models were used to fit the experimental data using the nonlinear procedure with SigmaPlot statistical software package version 11.0.

Desorption experiments were performed immediately following the completion of sorption experiments. Desorbed P was calculated at the desorption stage, and the amount of P still sorbed on the clays at the desorption stage was calculated as the difference between the initial sorbed amount and the desorbed amount and called retention. To investigate the influence of pH and ionic strength on the P adsorption, experiments were carried out by adding 1 g of the modified mineral adsorbents into 50 ml centrifuge tubes containing 10 ml of 50 mg P/l solution. The ionic strength of the solutions varied from 0.001 to 0.1 M by adding NaCl. The pH of the solutions was adjusted with dilute HCl or/and NaOH solution in the range of 2–10 for modified minerals. Then, the P concentration in the supernatant solutions was determined. For the sake of simplicity, the DLM was applied to predict P adsorption over a wide range of pH and varying ionic strength. Adsorption edges for P on 100 g/l of modified adsorbents were analyzed for a concentration of 50 mg/l of P. The change in free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0) associated with the adsorption process were calculated.

Results

Results of simulations of experimental data for P sorption onto modified adsorbents using DLM are shown in Fig. 1. The results indicated that the pH was a significant parameter controlling the process of adsorption, while the ionic strength had little influence. All parameters needed for the modeling (surface area, sorption site density and surface complexation constants) were obtained by fitting to the experimental data (Table 1). In the case of modified minerals, results show that the free energy of the process at all temperatures is positive thus the sorption process is not spontaneous.

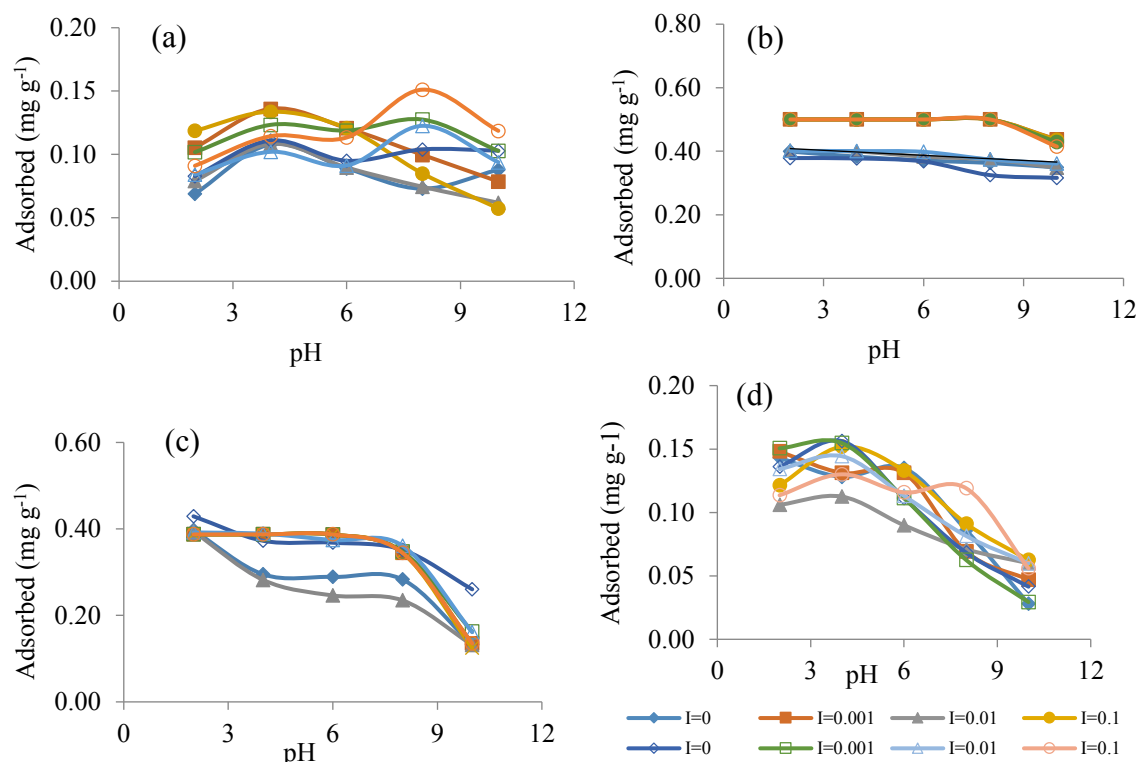


Fig. 1 Effect of pH and ion strength on P sorption onto (a) Chitosan-bentonite, (b) Chitosan-calcite, (c) Chitosan-kaolinite and (d) Chitosan-zeolite. Filled and unfilled symbols represent experimental data and modeling results, respectively

Table 1 Summary of the main parameters needed for modeling: (a) Properties of modified adsorbents and (b) model parameters used to simulate P adsorption

Main parameters needed for modeling		C-B	C-C	C-K	C-Z
(a)	Specific surface area (m ² /g)	85.3*	1.0	3.6	13.8
	Site density (mmol/l)	0.53	8.65	1.13	0.53
(b)	<i>Thermodynamic equilibrium constant (log k)</i>				
	1>SOH ^{-0.5} + H ⁺ + PO ₄ ⁻³ ↔ SOPO ₃ ^{-2.5} + H ₂ O	17.5	-0.8	20.8	20.5
	2>SOH ^{-0.5} + 2H ⁺ + PO ₄ ⁻³ ↔ SO ₂ PO ₂ ⁻² + 2H ₂ O	22.7	-5.1	25.5	30.0
	2>SOH ^{-0.5} + 3H ⁺ + PO ₄ ⁻³ ↔ SO ₂ POOH ⁻¹ + 2H ₂ O	30.2	-6.2	32.6	35.5

* All of the data were obtained from fitting. C-B: Chitosan-bentonite; C-C Chitosan-calcite; C-K: Chitosan-kaolinite; C-Z: Chitosan-zeolite

Conclusions

In this study, batch studies showed that Langmuir and Freundlich models were well-described sorption models of P onto modified mineral adsorbents. Our results showed that Chitosan-adsorbents had higher P sorption capacity among investigated modified adsorbents. Mean adsorbed P by Chitosan-adsorbents and unmodified adsorbents had not significantly different. In addition, the results of this study demonstrated that at different pH, ionic strength had little effect on the adsorption. We used the DLM model to simulate the sorption of P onto Chitosan

adsorbents. Overall, our simulations adequately match the measured data over a wide range of pH and varying ionic strength. Thermodynamic parameters confirmed the endothermic and not spontaneity nature of the P adsorption.

Data Availability

The data can be sent by the corresponding author via email.

Conflicts of interest

The author of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

اثر pH و قدرت یونی بر کارآیی حذف فسفر از محلول های آبی به وسیله جاذب های معدنی اصلاح شده

سمیه محرمی^{*}

استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۹/۲۷] تاریخ بازنگری: [۱۴۰۱/۱۰/۲۵] تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۱۱/۰۱] واژه های کلیدی: بیشینه ظرفیت جذب پارامترهای ترمودینامیکی مدل دولایه همدمای جذبی *نویسنده مسئول: s.moharami@semnan.ac.ir 	فسفر (P) عامل اصلی پدیده یوتروفیکاسیون در آب های طبیعی در نظر گرفته می شود و اخیراً مورد توجه جوامع علمی قرار گرفته است. در این پژوهش، حذف فسفر از محلول های آبی با استفاده از جاذب های معدنی بنتونیت، کائولینیت، کلسیت و زئولیت اصلاح شده با عصاره پوست گردو، عصاره بقایای گندم، کیتوزان، کربوکسی متیل سلولز (CMC) و اسید مالیک بررسی شد. جذب فسفر با استفاده از معادلات همدمای جذب ارزیابی شد. معادلات لانگمویر و فروندلیچ برای ارزیابی جذب فسفر روی جاذب های اصلاح شده به کار رفتند. نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب فسفر به وسیله جاذب های معدنی اصلاح شده با کیتوزان بوده است. ظرفیت جذب جاذب های اصلاح شده بنتونیت-کیتوزان (۰/۳۵ mg/g)، کلسیت-کیتوزان (۲/۰۹ mg/g)، کائولینیت-کیتوزان (۰/۴۱ mg/g) و زئولیت-کیتوزان (۰/۴۳ mg/g) در مقایسه با جاذب های اصلاح نشده بنتونیت (۰/۲۷ mg/g)، کلسیت (۲/۰۴ mg/g)، کائولینیت (۰/۳۲ mg/g) و زئولیت (۰/۳۶ mg/g) به ترتیب ۱۲۹، ۱۰۲، ۱۲۸ و ۱۱۹٪ افزایش داشت. مدل دوگانه (DLM) توانست جذب P توسط جاذب های اصلاح شده را در دامنه وسیعی از pH در قدرت های یونی مختلف پیشگویی کند. پارامترهای ترمودینامیکی نشان دادند که ماهیت جذب فسفر توسط این جاذب ها غیر خود به خودی بود.

نحوه استناد به این مقاله:

محرمی، س. (۱۴۰۳). اثر pH و قدرت یونی بر کارآیی حذف فسفر از محلول های آبی به وسیله جاذب های معدنی اصلاح شده. محیط-زیست و مهندسی آب، 10 (1) 36-18. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.377337.1834>



۱- مقدمه

یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی، هدرروی فسفر از خاک‌های کشاورزی و وارد شدن آن به آب‌های سطحی است. افزایش غلظت فسفر در آب‌های سطحی منجر به پدیده غنی‌شدگی می‌شود. بر اساس توصیه سازمان جهانی بهداشت^۱ (WHO) حداکثر غلظت فسفر در آب‌های سطحی باید زیر حد قابل قبول (۵-۰/۱ mg/l) باشد (Gu et al. 2017). حذف فسفر از فاضلاب‌ها از اواخر دهه ۶۰ قرن بیستم مورد توجه قرار گرفت. روش‌های اسمز معکوس، حذف بیولوژیکی، الکترودیالیز و جذب سطحی از جمله روش‌هایی هستند که برای حذف فسفر به کار رفته‌اند (Du et al. 2019). اغلب این روش‌ها برای حذف فسفر در غلظت‌های بالا مناسب هستند (Peng et al. 2018). از میان این روش‌ها، جذب سطحی، به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف فسفر در غلظت‌های پایین توصیه شده است. مهم‌ترین ویژگی روش جذب سطحی راندمان بالای جذب، بررسی آسان، عدم تولید ضایعات، طراحی انعطاف‌پذیر و ارزان بودن مواد است (Wang et al. 2021). مکانیسم‌های جذب فسفر شامل تبادل لیگاندی، رسوب، پخشیدگی و تبادل آنیونی می‌باشند که دو مکانیسم اول از مهم‌ترین مکانیسم‌های جذب فسفر به شمار می‌آیند. کاربرد مواد مختلف مانند کانی‌های رسی (Gan et al. 2009)، اکسیدهای فلزی (Kong et al. 2019) و هیدروکسیدهای دولاپ‌های (Kumar et al. 2019) به عنوان جاذب برای حذف فسفر از محلول‌های آبی در سال‌های اخیر به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود، موادی مثل کیتوزان، زئولیت، رس‌ها و ضایعات صنعتی به علت ارزان و قابل دسترس بودن به عنوان جاذب ترجیح داده می‌شوند (Ahmaruzzaman 2008). در دهه‌های اخیر توجه خاصی به کاربرد جاذب‌های طبیعی مثل بنتونیت، کائولینیت و زئولیت برای حذف فسفر از محلول‌های آبی شده است. از سوی دیگر، تعدادی از محققین سطح جاذب‌ها را برای جذب بهتر فسفر و سایر مواد از پساب اصلاح نموده‌اند. (Li et al. 2021) بیان نمودند که کاربرد زئولیت اصلاح شده با لاتانیم غلظت فسفر در آب را کاهش داده است. راندمان حذف فسفر توسط کائولینیت اصلاح شده با

اسیدسولفوریک در مقایسه با سولفات آمونیوم به ۹۱/۲٪ رسید (Zhao et al. 2019). در حال حاضر ایران به عنوان یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان و صادرکنندگان بنتونیت و زئولیت در خاورمیانه شناخته شده است. در بررسی‌های متعددی مدل‌سازی ژئوشیمیایی به عنوان یک ابزار پژوهش برای درک بهتر مکانیسم جذب فسفر بر روی جاذب‌ها تحت تأثیر pH های مختلف بکار رفته است (SØ et al. 2012). کاربرد این مدل‌ها می‌تواند یک ابزار مفید برای پیش‌گویی رفتار فسفر در محیط زیست باشد. مدل‌های کمپلکس سطحی می‌توانند تحت شرایط مختلفی مثل واکنش‌های پروتونه و تفکیک شدن، واکنش‌های جذب سطحی یون‌ها و آنیون‌های معدنی روی اکسیدها، کانی‌های رسی و خاک‌ها، لیگاند‌های آلی و واکنش‌های رقابتی جذب روی اکسیدها به کار روند (Goldberg 1992). از میان انواع مختلف مدل‌های کمپلکس سطحی، مدل‌های ظرفیت ثابت، مدل دوگانه^۲ (DLM) و مدل سه‌گانه^۳ (TLM) برای توصیف اثر نسبت جذب‌شونده به جاذب، pH و قدرت یونی در جذب یون‌ها توسط جاذب‌ها با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند (SØ et al. 2012).

در این میان، مدل DLM به دلیل نیاز به تعداد متغیرهای کمتر نسبت به سایر مدل‌های ترکیبی سطحی برای بررسی جذب فسفر انتخاب شد. در این پژوهش از جاذب‌های معدنی بنتونیت، کلسیت، کائولینیت و زئولیت برای حذف فسفر از محلول‌های آبی استفاده شد. به منظور جذب بهتر فسفر، سطح جاذب‌ها به وسیله عصاره پوست گردو، عصاره بقایای گندم، کیتوزان، کر بوکسی متیل سلولز^۴ (CMC) و اسید مالیک اصلاح شد. نتایج آزمایش‌ها جذب فسفر به عنوان تابعی از pH و قدرت یونی با نتایج حاصل از پیش‌گویی مدل DLM مقایسه شدند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- جاذب‌های مورد مطالعه

در این پژوهش به منظور بررسی جذب فسفر از چهار جاذب معدنی شامل بنتونیت و کائولینیت، زئولیت و نمک مرک

³Triple Layer Model⁴Sodium Carboxymethyl Cellulose

Environment and Water Engineering

Vol. 8, No. 4, 2022

¹World Health Organization²Double Layer Model

محیط زیست و مهندسی آب

دوره ۸، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۱



۲-۲-۳- CMC و اسید مالیک

در حدود 0.6 g از جاذب‌ها داخل لوله سانتریفیوژ ریخته شد و به آن‌ها 30 ml محلول $0.5\% \text{ CMC}$ و محلول $0.1\% \text{ اسید مالیک}$ (جرمی به حجمی) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت 4 h تکان داده شدند. بعد از طی یک شبانه‌روز، جاذب‌ها ۳ بار با آب دو بار تقطیر شسته شدند. سپس جاذب‌های اصلاح‌شده در دمای اتاق خشک شدند.

۲-۳- هم‌دمای جذب

هم‌دمای جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های اصلاح‌شده بر اساس سامانه بسته انجام شد. جاذب‌های اصلاح‌شده در تماس با محلول‌های حاوی فسفر با غلظت‌های مختلف شامل صفر، 10 ، 20 ، 40 ، 60 ، 100 ، 150 ، 200 و 250 mg/l قرار گرفتند. مقدار pH محلول‌ها روی 5.45 (pH اولیه محلول استوک) تنظیم شد. بعد از 24 h زمان تماس، محلول‌ها با سرعت 4000 rpm به مدت 10 min سانتریفیوژ شدند. سپس غلظت فسفر باقیمانده در محلول به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل واریان (VarianCary100) تعیین شد. مقدار فسفر جذب‌شده بر روی جاذب‌های اصلاح‌شده با استفاده از رابطه (۱) به دست آمد.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (1)$$

که q_e مقدار فسفر جذب‌شده برحسب mg/kg حجم V محلول برحسب l ، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و باقیمانده (تعادلی) فسفر در محلول برحسب mg/l و M جرم جاذب برحسب g است (Cooney 1999). هم‌دمای جذب فسفر از طریق برازش معادلات فروندلیچ و لنگمویر به داده‌های آزمایشی به‌وسیله نرم‌افزار SigmaPlot نسخه ۱۱ توصیف شدند. رابطه‌های (۲) و (۳) به ترتیب معادله‌ای هم‌دمای جذبی فروندلیچ و لنگمویر را نشان می‌دهند (Luna et al. 2010).

$$q_e = K_f C_i^{1/n} \quad (2)$$

که K_f ضریب توزیع فروندلیچ برحسب l/kg و n ثابت تجربی بدون بعد و بیانگر انرژی جذب است.

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_l C_e}{(1 + K_l C_e)} \quad (3)$$

کلسیت استفاده شد. کاتیون‌ها و آنیون‌های جاذب‌های معدنی شامل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، کلر، فسفات، سولفات، کربنات، بی‌کربنات و نیترات با روش‌های معمول آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند. مقادیر pH و هدایت الکتریکی (EC) در عصاره $1:5$ (نسبت آب به خاک) توسط دستگاه‌های مربوطه قرائت شدند (Rowell 1994). سطح ویژه جاذب‌ها با استفاده از گاز N_2 توسط روش BET (با استفاده از دستگاه Micromeritics chemisorptions ASAP 2020)، تهیه شد. عصاره پوست گردو، عصاره بقایای گندم، کیتوزان، کربوکسی متیل سلولز (CMC) و اسید مالیک برای اصلاح جاذب‌های معدنی بکار رفتند. محلول استوک 1000 mg/l فسفر از نمک KH_2PO_4 تهیه گردید.

۲-۲- اصلاح جاذب‌های معدنی

۲-۲-۱- عصاره پوست گردو و بقایای گندم

از روش اصلاح‌شده (Kim et al. 2001)، جهت عصاره‌گیری و جداسازی گروه‌های عاملی پوست گردو و بقایای گندم استفاده شد. به نسبت 1 به 10 به پوست گردو و بقایای گندم، نیتریک اسید $1N$ اضافه و نمونه‌ها به مدت 24 h در دمای 25°C نگهداری شدند. پس از صاف کردن نمونه‌ها، pH آن‌ها روی 5 تنظیم شد. به میزان 0.5 g از جاذب‌ها را داخل لوله سانتریفیوژ ریخته و به آن‌ها 30 ml عصاره پوست گردو و بقایای گندم اضافه شد. نمونه‌ها در دمای 50°C به مدت 2 h سونی کیت و سپس در دمای 25°C به مدت 20 h نگهداری شدند. پس از طی زمان یادشده به مدت 2 h دیگر نمونه‌ها سونی کیت شدند. نمونه‌ها سانتریفیوژ شده، محلول رویی دور ریخته و سپس باقیمانده انتهای لوله 1 با مخلوط آب مقطر و متانول 3 مرتبه شستشو داده شد. درنهایت جاذب‌های اصلاح‌شده در دمای 70°C خشک شدند.

۲-۲-۲- کیتوزان

برای ساختن محلول 0.5% کیتوزان، این ماده در نیتریک اسید $0.5M$ حل گردید. محلول حاصل به مدت یک شبانه‌روز در یخچال نگهداری شد. سپس 10 ml از محلول حاوی 0.5% کیتوزان به 2978 g از جاذب‌ها اضافه شد. بعد از طی یک شبانه‌روز، جاذب‌ها ۳ بار با آب دو بار تقطیر شسته شدند. سپس نمونه‌های اصلاح‌شده در دمای اتاق خشک شدند (Geng et al. 2009).

که n تعداد نمونه‌ها، $X_{o,i}$ غلظت فسفر اندازه‌گیری شده و $X_{c,i}$ غلظت فسفر محاسبه‌شده به‌وسیله مدل است. مقدار MRE نیز از طریق رابطه (۵) محاسبه شد.

$$MRE = \sum_{i=1}^n \frac{(X_{c,i} - X_{o,i})}{n} \quad (5)$$

هرچه مقدار MRE نزدیک به صفر باشد نشان‌دهنده این است که اختلاف مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه‌شده به وسیله مدل کم است (Devau et al. 2011).

۲-۶- ثابت‌های ترمودینامیکی جذب

پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد (ΔG^0)، آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) می‌باشند که با استفاده از روابط (۶، ۷ و ۸) محاسبه می‌شوند (Bhatnagar et al. 2010).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

که؛ R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ برحسب J/mol.k)، T دمای مطلق برحسب درجه کلوین و K ثابت تعادل است. ثابت تعادل با استفاده از رابطه (۹) محاسبه می‌شود. اثر دما بر روی جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌ها با غلظت اولیه ۵۰ mg/l فسفر در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ K موردبررسی قرار گرفت.

$$K_d = \frac{\text{مقدار فسفر جذب شده روی ماده جاذب}}{\text{مقدار فسفر باقیمانده در محلول}} \times \frac{V}{M} \quad (9)$$

که V حجم محلول برحسب ml و M جرم ماده جاذب برحسب g است.

۲-۷- تحلیل آماری

برای ارزیابی ظرفیت جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده و نشده در حذف فسفر، آزمایشی در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS نسخه ۹.۰ صورت گرفت. مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح آماری ۰.۵٪ انجام شد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- ویژگی جاذب‌ها

ترکیب شیمیایی فاز محلول جاذب‌های معدنی در جدول (۱) ارائه شده است. شکل (۱) هم‌دمای جذب N_2 اندازه‌گیری شده

که K_L ضریب توزیع لنگمویر برحسب l/mg و Q_{max} ماکزیمم جذب برحسب mg/kg است (Luna et al. 2010).

۲-۴- آزمایش‌های واذب

آزمایش‌های واذب بلافاصله پس از آزمایش‌های جذب انجام شدند. محلول ۰/۰۱ M $CaCl_2$ برای آزمایش‌های واذب بکار رفت. محلول ۰/۰۱ M $CaCl_2$ به لوله‌ها اضافه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱ h تکان داده شدند و ۲۲ h به نمونه‌ها فرصت داده شد تا به حالت تعادل برسند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها به مدت ۱ h تکان داده شدند، سپس سانتریفیوژ و از کاغذ صافی عبور داده شدند. اختلاف میان فسفر جذب و واذب‌شده تحت عنوان فسفر اختصاصی جذب‌شده به‌وسیله جاذب‌ها تعیین گردید.

۲-۵- اثر pH و قدرت یونی بر جذب فسفر

برای ارزیابی اثر pH و قدرت یونی بر جذب فسفر، آزمایش‌ها با افزودن ۱ g از جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده به لوله‌های حاوی ۵۰ mg/l فسفر انجام شدند. قدرت یونی محلول‌ها از ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ M NaCl متغیر بود. از سوی دیگر pH محلول‌ها به‌وسیله ۰/۱ M HCl یا ۰/۱ M NaOH تنظیم گردید. بعد از طی ۲۴ h (زمان تعادل)، pH تعادلی محلول‌ها اندازه‌گیری و محلول رویی از صافی‌های ۲/۵ μm عبور داده شد. سپس، غلظت فسفر در محلول رویی تعیین شد. نقطه صفر بار الکتریکی (pH_{ZPC}) نمونه‌ها با استفاده از روش (Rivera-Utrilla et al. 2001) اندازه‌گیری شد. یکی از اهداف این مطالعه، برآزش داده‌های اندازه‌گیری شده با یک مدل مکانیسمی بود که بتواند به‌راحتی داده‌ها را شبیه‌سازی نماید. به دلیل سادگی، مدل DLM به وسیله نرم‌افزار MINTEQ نسخه ۲،۳ برای پیش‌بینی جذب فسفر در دامنه وسیعی از pH و قدرت یونی‌های مختلف استفاده گردید. لبه‌های جذبی برای جاذب‌های اصلاح‌شده معدنی، ۱۰۰ g/l بکار رفت. مناسب بودن مدل برآزش داده‌شده به داده‌ها به وسیله ریشه میانگین مربع خطا (RMSE) (رابطه ۴) و میانگین خطای باقیمانده (MRE) ارزیابی شد. پارامتر RMSE برای تخمین پراکندگی داده‌ها اطراف میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌گویی شده به کار می‌رود (Devau et al. 2011).

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_{c,i} - X_{o,i})^2}{n}} \quad (4)$$

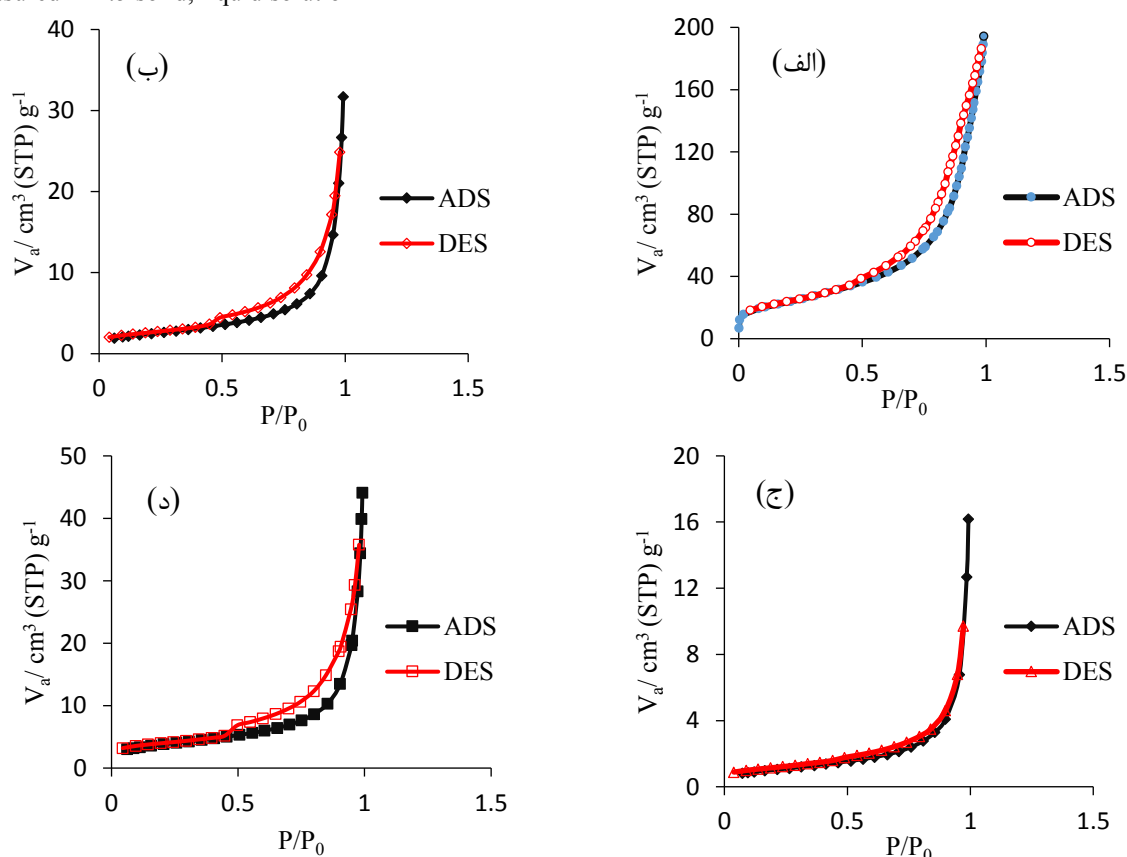
در دمای ۷۷ K جاذب‌های معدنی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذبی N_2 و میانگین قطر ذرات، بر اساس داده‌های BET در جدول (۲) نشان داده شده است. میانگین قطر منافذ بنتونیت، کلسیت، کائولینیت و زئولیت به ترتیب ۱۳/۹۱، ۲۱/۳۴، ۲۵/۱۴ و ۱۸/۸۴ nm و سطح ویژه آن‌ها به ترتیب ۸۴/۹۸، ۰/۸۶، ۳/۶۶ و ۱۳/۸۳ m^2/g بودند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فاز محلول جاذب‌های معدنی

Table 1 Chemical composition of solution phase of adsorbents

Absorbent	pH	EC (dS/m)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Solution ions* (mg/l)												
Bentonite	9.27	1.58	361.7	3.24	2.91	0.01	318	21	43.0	0.62	18.3	81.7
Calcite	7.90	2.66	0.04	0.16	523	1.60	0.04	-	796	0.01	0.01	0.24
Kaolinit	8.97	0.15	31.1	4.88	1.34	0.07	38.5	0.00	0.00	0.42	21.2	11.2
Zeolite	7.96	1.82	312	12.3	73.5	14.4	452	121	0.00	0.63	9.81	182

* measured in 1:5 solid, liquid solution

شکل ۱- هم‌دم‌های جذب-واحد N_2 جاذب‌های معدنی اصلاح نشده: الف- بنتونیت، ب- کلسیت، ج- کائولینیت و د- زئولیتFig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of unmodified adsorbents: a) Bentonite, b) Calcite, c) Kaolinite, and d) Zeolite

جدول ۲- آنالیز مساحت سطح BET جاذب‌ها

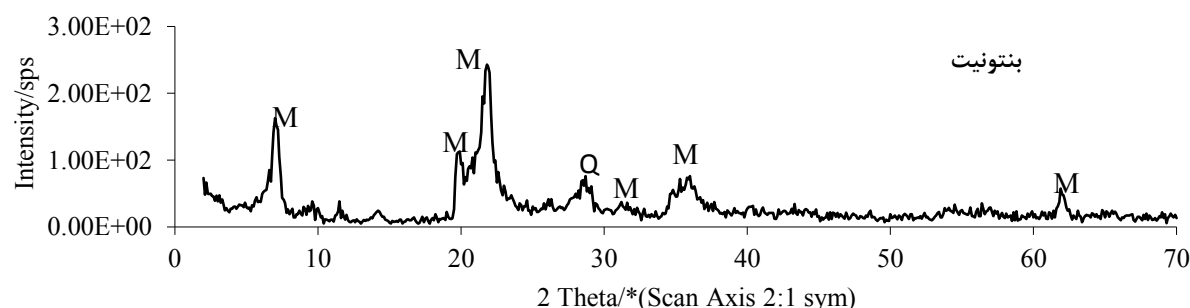
Table 2 BET surface area analysis of adsorbents

Adsorbent	Surface Area (m^2/g)	Mean Pore Diameter (nm)	Pore Volume (m^3/g)
Bentonite	84.98	13.91	0.29
Calcite	0.98	19.17	0.04
Kaolinite	3.66	25.14	0.02
Zeolite	13.83	18.84	0.06

شکل (۲) پیک‌های FT-IR مربوط به کیتوزان و جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص کیتوزان در دامنه موجی $3750-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی OH است که با NH_2 همپوشانی ایجاد کرده است. پیک 2877 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های (C-H)، عدد موجی 1655 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آمیدی ثانویه (C=O)، پیک‌های 1421 و 1379 cm^{-1} مربوط به گروه (C-H)، پیک‌های 1030 و 1153 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی (C-O-C) و همچنین 895 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش جنبشی گروه (C-H) باشد.

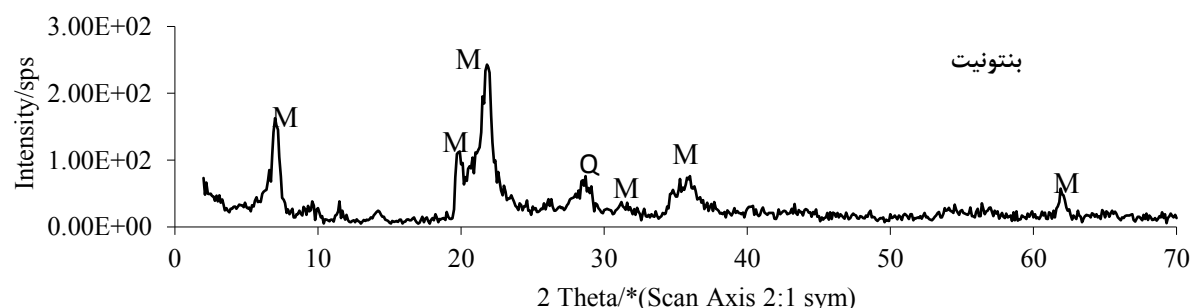
شکل (۳)، تصاویر XRD جاذب‌ها را نشان می‌دهد. نمودار XRD بنتونیت نشان می‌دهد که این رس اساساً از مونت موریلونیت (۶۹٪/۳) تشکیل‌شده است ولی حال‌آنکه دارای ناخالصی کوارتز (۳۰٪/۷) نیز است. نمودار XRD کلسیت پیک‌های مشخصه کلسیت را بدون حضور سایر ترکیبات نشان می‌دهد که نشان‌دهنده درجه خلوص بالای این ترکیب (نمک مرک) است. پیک‌های واضح و مشخص کلریت در نمودار XRD کائولینیت بیانگر ناخالصی زیاد این کانی است؛ اما با وجود ناخالصی زیاد، حضور پیک‌های مشخصه رس کائولینیت با شدت بالا بیانگر این است که ترکیب کانی موردنظر حاوی درصد قابل توجهی کائولینیت است.

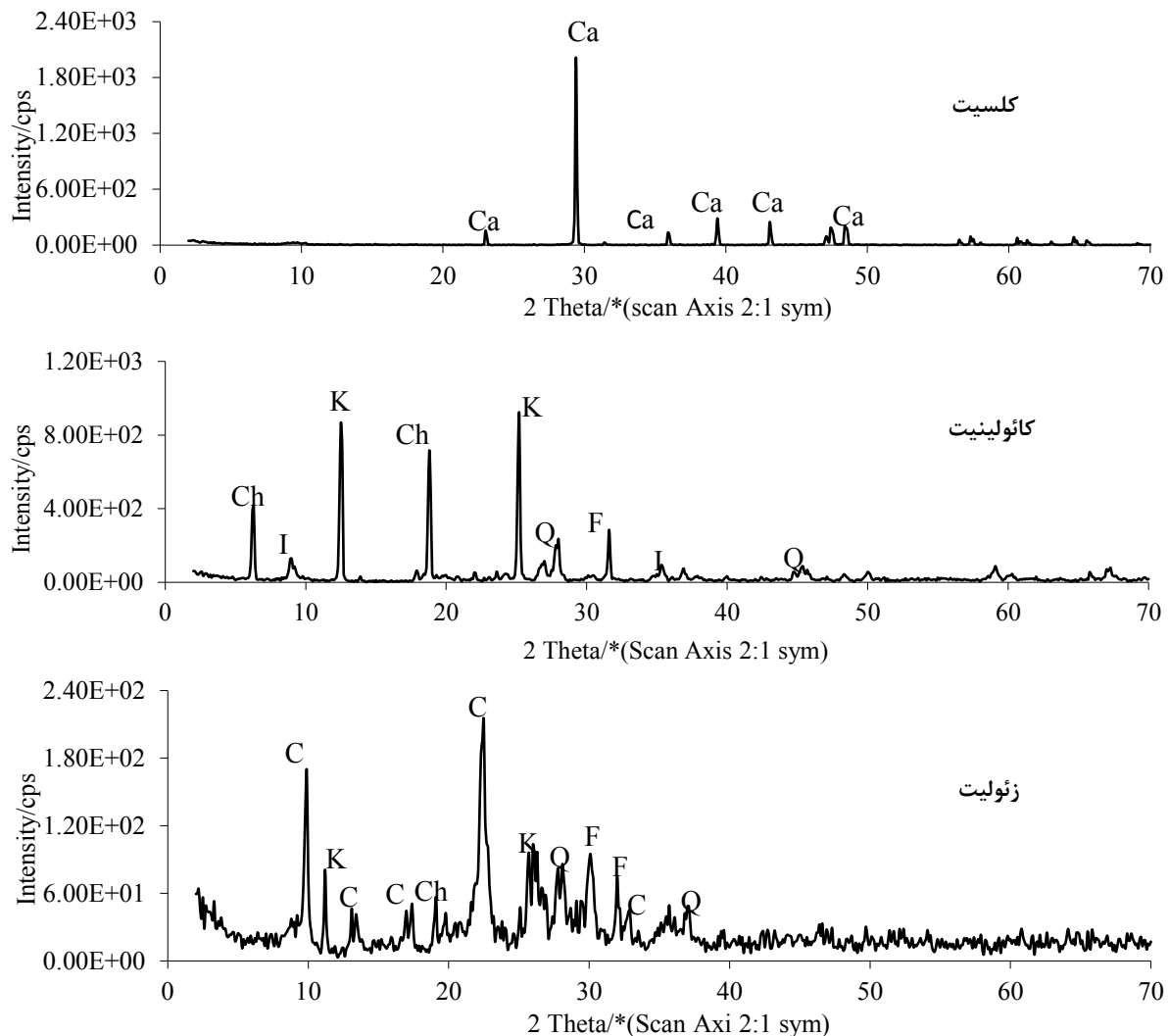
مقدار کائولینیت و کلریت موجود در ترکیب مورد مطالعه به ترتیب ۴۱/۳ و ۳۷/۱ به دست آمد. همچنین، مقدار ۸٪ ایلیت و ۹٪ فلدسپار نیز در ترکیب دیده شد. همان‌طور که در نمودار XRD ژئولیت مشاهده می‌شود، این کانی ۲۲/۷٪ کوارتز همراه خود دارد. با توجه به پیک‌های به دست آمده، ژئولیت مورد آزمایش از نوع کلینوپتیلولیت با درجه خلوص ۵۳/۵٪ است.



شکل ۲- طیف FT-IR کیتوزان و جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان

Fig. 2 FT-IR spectra of chitosan and modified adsorbents with chitosan



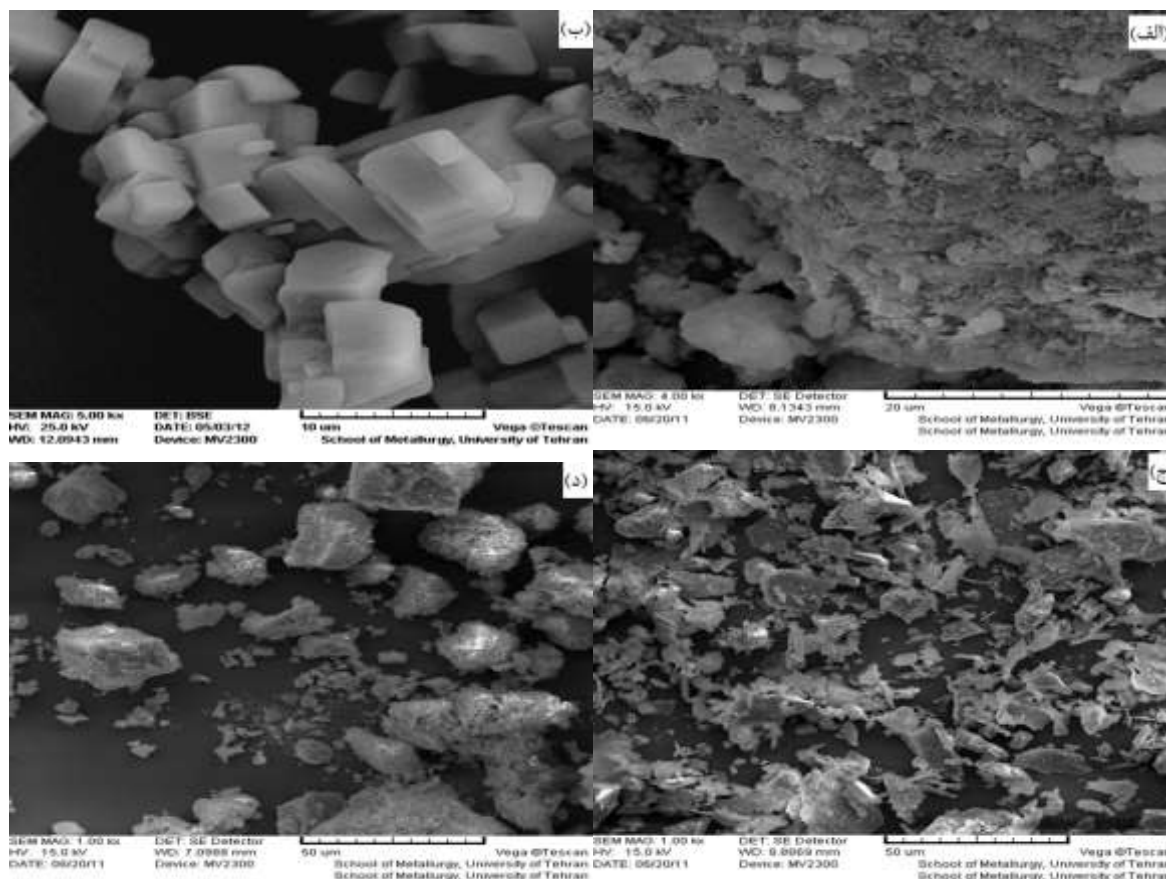


شکل ۳- پراش پرتوی ایکس (XRD) جاذب‌های معدنی اصلاح‌نشده: (C) کلینوپتیلولیت، (Ca) کلسیت، (Ch) کلریت، (F) فلدسپار، (I) ایلیت، (K) کائولینیت، (M) مونت موریلونیت، (Q) کوارتز

Fig. 3 (a): X-ray diffraction (XRD) of unmodified adsorbents. (C) clinoptilolite; (Ca) calcite; (Ch) chlorite; (F) feldspar; (I) illite; (K) kaolinite; (M) montmorillonite; (Q) quartz

درحالی‌که این آرایش منظم در بنتونیت دیده نمی‌شود. کائولینیت دارای یک سطح نسبتاً صاف و نرم است و فشردگی و تراکم بیشتری دارد و این احتمالاً به این دلیل است که کائولینیت در دسته رس‌های ۱:۱ و غیرقابل انبساط قرار دارد. کائولینیت از یک ساختمان ورقه‌ای تشکیل شده است که این ورقه‌ها بسیار نزدیک به یکدیگر و به هم چسبیده‌اند. ژئولیت ها را بر اساس شکل بلور به سه دسته رشته‌ای، ستونی و مختلط تقسیم می‌کنند. مطابق با تصاویر SEM، ژئولیت دارای ساختمان ستونی است.

تصاویر SEM جاذب‌ها در شکل (۴) نمایش داده شده است. مطابق با شکل (۴-الف)، بنتونیت دارای ساختمان اسفنجی و متخلخل است. بنتونیت ها را بر اساس قطر منافذ به سه گروه درشت‌حفره (قطر منافذ بزرگ‌تر از ۵۰ nm)، میان‌حفره (قطر منافذ بین ۲ تا ۵۰ nm) و ریزحفره (قطر منافذ کوچک‌تر از ۲ nm) تقسیم می‌کنند. بر اساس این تقسیم‌بندی، بنتونیت مورد مطالعه با متوسط قطر منافذ ۱۳/۹۱ نانومتر در گروه میان‌حفره قرار می‌گیرد. تصاویر SEM کلسیت نشان‌دهنده ساختمان منظم بلورین است که حالت سه وجهی دارند. کائولینیت و ژئولیت ساختمانی مطابق و منظم دارند.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ روبشی (SEM) جاذب‌های معدنی اصلاح‌نشده: الف- بنتونیت، ب- کلسیت، ج- کائولینیت، د- زئولیت

Fig. 4 SEM images of unmodified adsorbents: a) Bentonite, b) Calcite, c) Kaolinite and d) Zeolite

کیتوزان به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی آمینه (-NH_2) و هیدروکسیل (-OH) در ساختار پلیمری، دارای ویژگی بسیار عالی برای جذب یون‌های فلزی و مولکول‌های آنیونی از طریق واکنش‌های تبادل یونی و یا کمپلکس است (Chen et al. 2018). واکنش‌های جذب الکتروستاتیک و جذب شیمیایی، دو مکانیسم پیشنهاد شده برای کیتوزان است (Wang and Wang 2007). واکنش الکتروستاتیک جذب آنیون به واسطه پروتونه شدن گروه‌های آمین کیتوزان در pH پایین اتفاق می‌افتد. وجود مقادیر بالای گروه‌های آمینی امکان اصلاح شیمیایی بیش‌تر پلیمرها را باهدف بهبود انتخاب پذیری و ظرفیت جذب فراهم می‌سازد. مقایسه آماری میانگین فسفر جذب‌شده به‌وسیله جاذب‌های معدنی در جدول (۳) نشان داده‌شده است میانگین فسفر جذب‌شده به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با یکدیگر اختلاف معنی‌داری نداشتند (جدول ۳).

۳-۲- هم‌دماهای جذب و واجذب فسفر

جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده به‌عنوان تابعی از غلظت آن‌ها از ۰ تا 250 mg/l در دمای ثابت (25°C) بررسی شد. بر اساس میانگین جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌نشده، بیش‌ترین میزان جذب به ترتیب به‌وسیله کلسیت، زئولیت، کائولینیت و بنتونیت با مقادیر $843/9$ ، $173/7$ ، $165/0$ و $143/5 \text{ mg/kg}$ به دست آمد. همچنین برای جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده، بیش‌ترین میزان جذب به ترتیب به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان، سپس جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با CMC، جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با عصاره بقایای گندم، جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با اسید مالیک و درنهایت جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با عصاره پوست گردو به دست آمد.

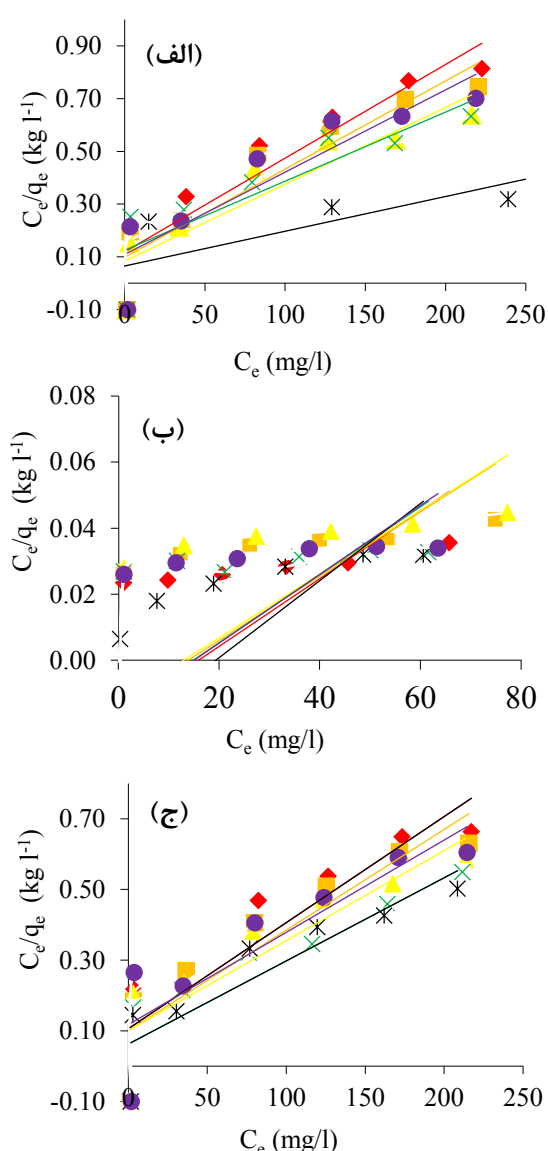
جدول ۳- مقایسه میانگین فسفر جذب شده (mg/kg) به وسیله جاذب‌های اصلاح شده و نشده

Table 3 Comparison of mean P adsorption (mg/kg) by unmodified and modified adsorbents

Adsorbents	Unmodified	Modified with walnut shell	Modified with wheat straw	Modified with CMC	Modified with chitosan	Modified with malic acid
Bentonite	143.56*	153.61	175.44	179.79	188.39	159.73
Calcite	843.90	849.50	856.80	877.83	888.90	855.10
Kaolinite	165.03	175.16	189.36	213.63	221.60	181.64
Zeolite	173.74	192.57	196.38	211.60	216.35	196.91

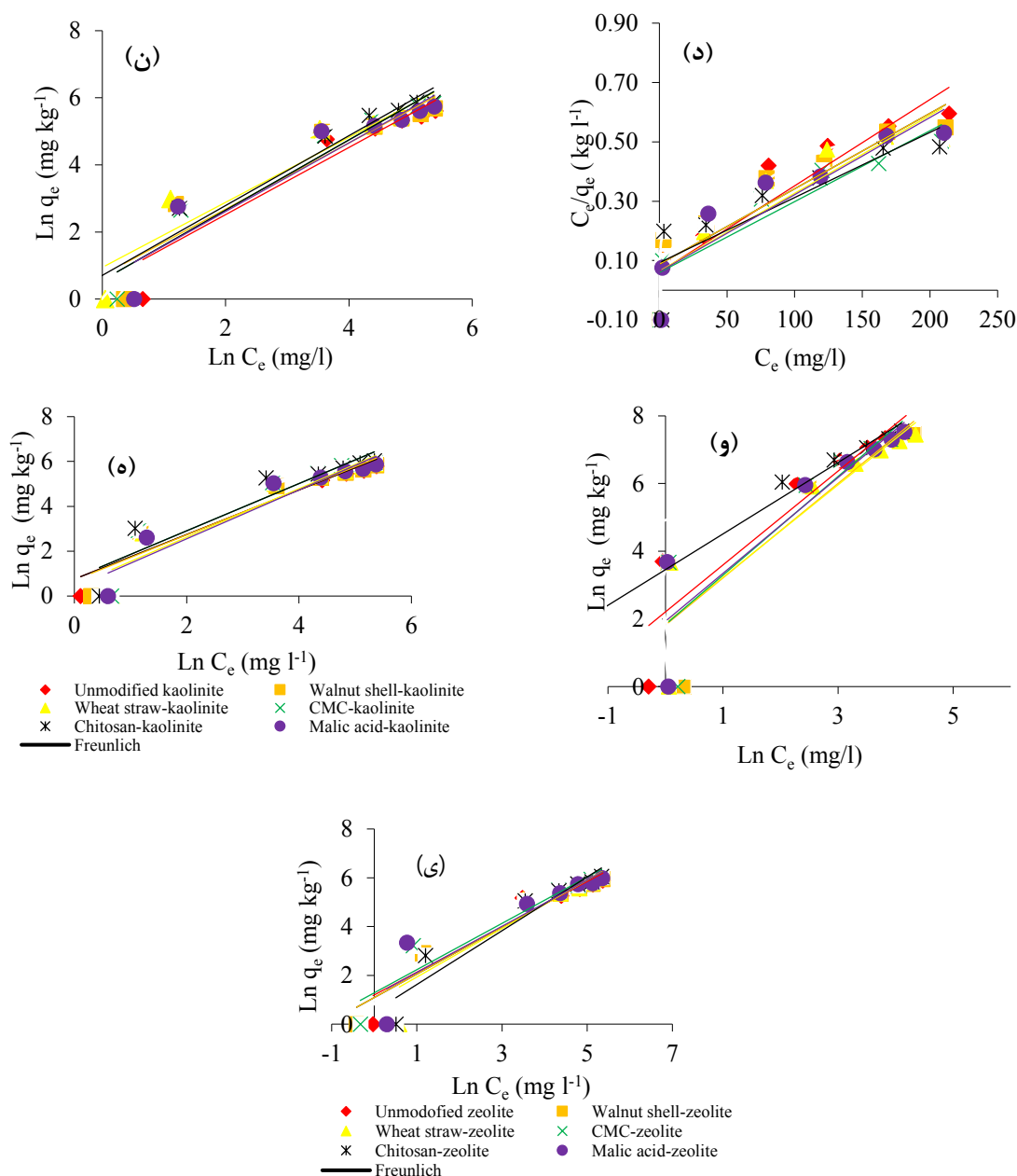
* Mean adsorbed P (mg/kg) calculated from all isotherm data points

(et al. 2020). دو مدل لنگمویر و فروندلیچ برای بیان جذب فسفر به وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح شده به کار رفتند (شکل ۵).



جذب فسفر در غلظت بالای فسفر بکار رفته به عنوان معیاری از ماکزیم ظرفیت جذب در نظر گرفته می‌شود. ماکزیم جذب به طور نرمال در بالاترین غلظت فسفر بکار رفته رخ می‌دهد؛ بنابراین برخی از محققین مقدار آن را به عنوان ظرفیت جذب مواد معرفی کرده‌اند (Cucarella and Renman 2009). از آنجاکه ماکزیم ظرفیت جذب فسفر به وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح شده با کیتوزان نسبت به دیگر جاذب‌های معدنی اصلاح شده بیشتر بود، این جاذب اصلاح شده برای بررسی اثر pH و قدرت یونی مورد استفاده قرار گرفت. قسمت‌های بعدی آزمایش‌ها بکار بردیم. در مقادیر پایین فسفر بکار رفته (۵ mg/l) مقدار فسفر جذب شده به وسیله جاذب‌های معدنی بنتونیت، کلسیت، کائولینیت و زئولیت اصلاح شده با کیتوزان به ترتیب ۱۳/۶ mg/kg (۲۷/۲٪)، ۴۷/۰ mg/kg (۹۴/۰٪)، ۱۶/۷ mg/kg (۸۱/۰٪) و ۱۶/۷ mg/kg (۳۳/۴٪) به دست آمد.

از سوی دیگر در مقادیر بالای فسفر بکار رفته (۲۵۰ mg/l) مقدار فسفر جذب شده به وسیله بنتونیت، کلسیت، کائولینیت و زئولیت اصلاح شده با کیتوزان به ترتیب ۳۵۵/۰ mg/kg (۱۴/۲٪)، ۲۰۹۵/۰ mg/kg (۸۳/۸٪)، ۴۲۸/۶ mg/kg (۱۷/۱٪) و ۴۱۵/۰ mg/kg (۱۶/۶٪) بود. این نتایج نشان‌دهنده این است که درصد حذف فسفر به وسیله این جاذب‌ها در غلظت‌های پایین فسفر اولیه بیشتر است. بعضی از جاذب‌ها می‌توانند فسفر را از محلول‌های آبی حاوی غلظت بالای فسفر حذف نمایند؛ بنابراین معرفی جاذب‌هایی با تمایل بالا برای جذب فسفر در غلظت‌های پایین ضروری به نظر می‌رسد. راندمان حذف فسفر در غلظت پایین فسفر به کار رفته به وسیله جاذب بنتونیت-لانتانیم (III) (۲ mg/l) اصلاح شده با کیتوزان حدود ۹۹/۷٪ گزارش شده است (Xu

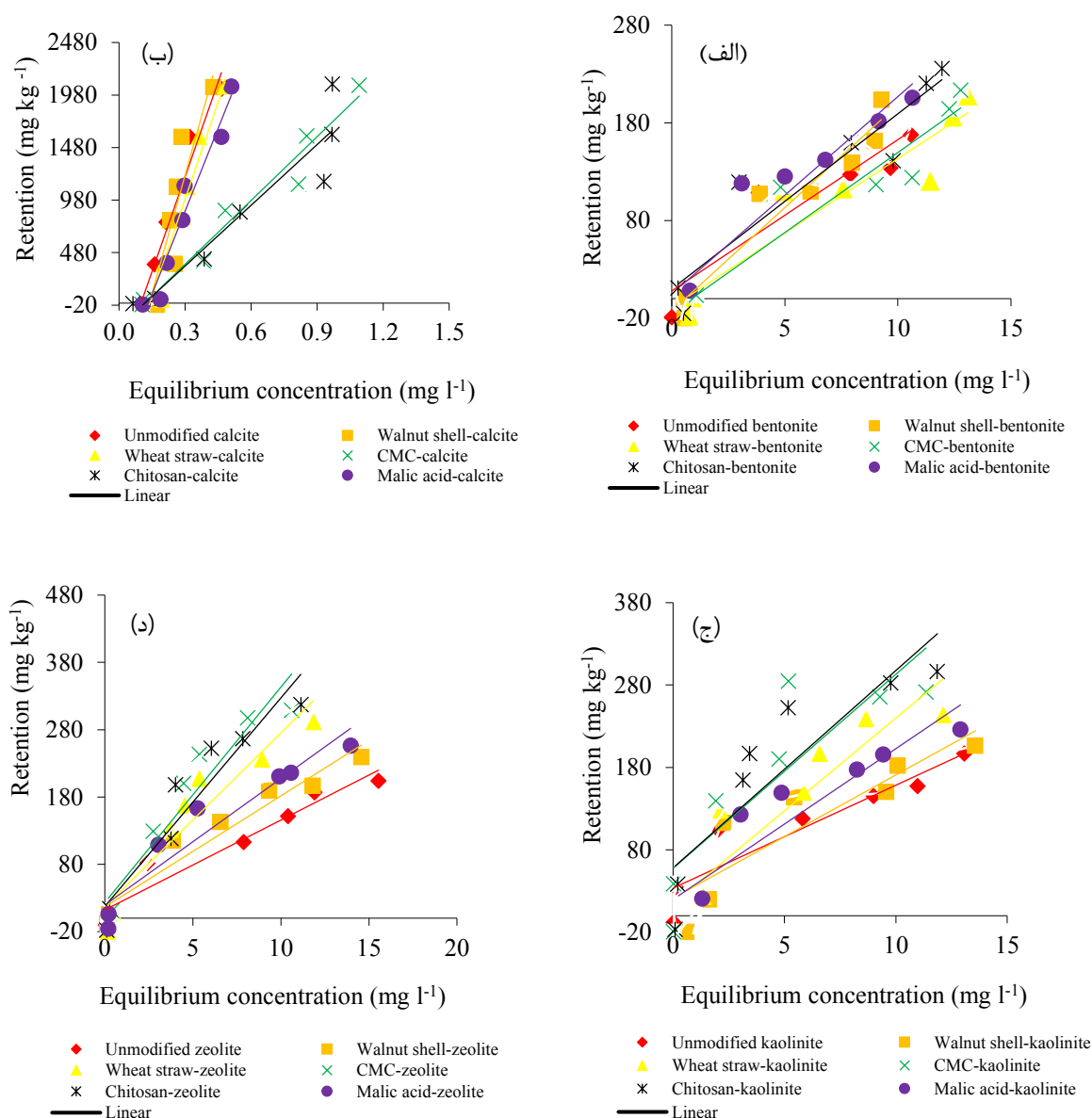


شکل ۵- مدل های جذب فسفر بر روی جاذب های معدنی اصلاح شده و نشده: مدل لنگمویر: الف- بنتونیت، ب- کلسیت، ج- کائولینیت، د- زئولیت؛ مدل فروندلیچ، ن- بنتونیت، و- کلسیت، ه- کائولینیت و ی- زئولیت

Fig. 5 Phosphorus adsorption models onto modified and unmodified adsorbents: Langmuir model: a) Bentonite, b) Calcite, c) Kaolinite and d) Zeolite; Ferunlich model, e) Bentonite, f) Calcite, g) Kaolinite and h) Zeolite

اصلاح شده با تیمارهای مختلف مشاهده شد. از آنجاکه یون های کلسیم می توانند کمپلکس پایداری با فسفر تشکیل دهند، بنابراین کلسیت اصلاح شده بیشترین ظرفیت نگهداری فسفر را نشان داد.

در رابطه با نگهداشت فسفر (فسفر اختصاصی جذب شده) به وسیله جاذب های اصلاح شده روندهای متفاوتی به دست آمد (شکل ۶). بیشترین فسفر واجذب شده از بنتونیت اصلاح شده به دست آمد در حالی که کمترین فسفر واجذب شده به وسیله کلسیت

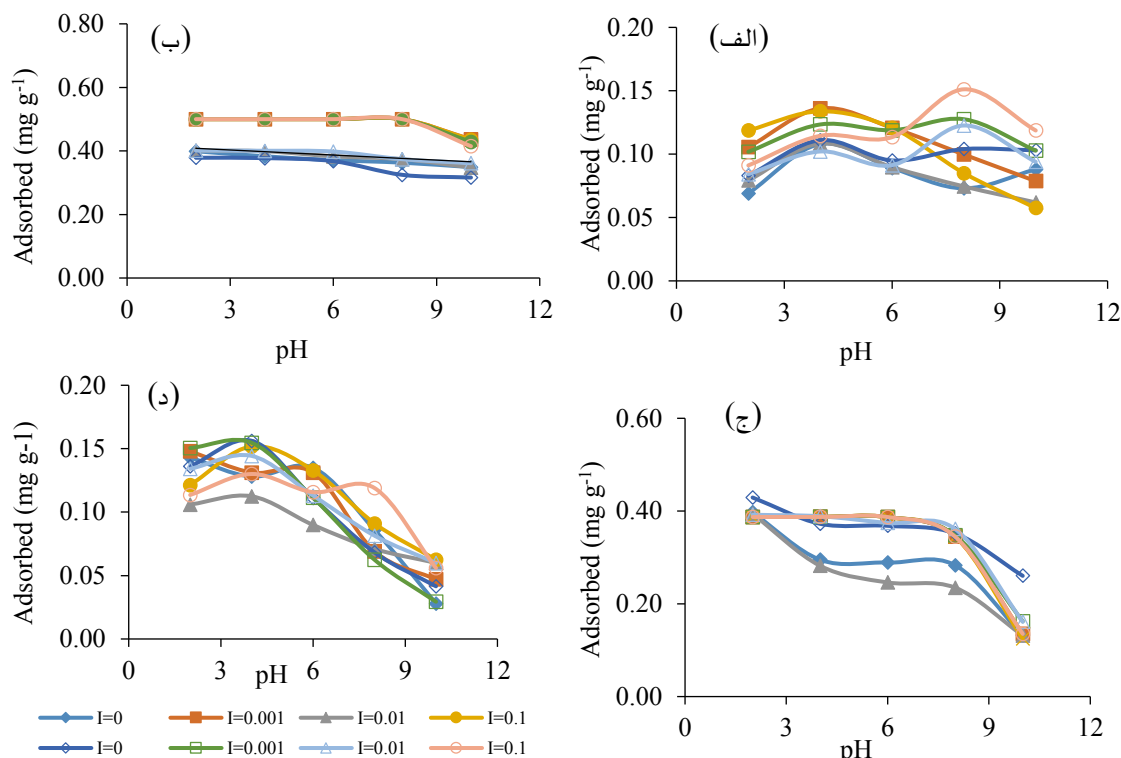


شکل ۶- نگهداشت فسفر بر روی جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده و نشده: الف- بنتونیت، ب- کلسیت، ج- کائولینیت و د- زئولیت
Fig. 6 Retention of P onto modified and unmodified adsorbents: a) Bentonite, b) Calcite, c) Kaolinite and d) Zeolite

جذب است، درحالی‌که قدرت یونی اثر کمی بر روی جذب دارد. مقدار pH_{ZPC} بنتونیت - کیتوزان ۸/۷ بود. زمانی که pH محلول نسبت به pH_{ZPC} بالاتر باشد، سطح جاذب دارای بار منفی خواهد شد و اگر میزان pH محلول کمتر از pH_{ZPC} باشد، سطح جاذب بار مثبت خواهد داشت.

۳-۳- اثر pH و قدرت یونی بر جذب فسفر

اثر pH و قدرت یونی بر روی جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های اصلاح‌شده با کیتوزان در شکل (۷) نشان داده‌شده است. نتایج نشان می‌دهد که pH یکی از پارامترهای کنترل‌کننده فرآیند



شکل ۷- اثر pH و قدرت یونی بر روی جذب فسفر به وسیله: الف) بنتونیت-کیتوزان، ب) کلسیت-کیتوزان، ج) کائولینیت-کیتوزان و د) زئولیت-کیتوزان. (نقاط توپر نشان دهنده داده‌های اندازه‌گیری شده و نقاط توخالی مربوط به داده‌های مدل‌سازی شده است)

Fig 7. Effect of pH and ion strength on P sorption onto: a) Chitosan-bentonite, b) Chitosan-calcite, c) Chitosan-kaolinite, and d) Chitosan-zeolite (Filled and unfilled symbols represent experimental data and modeling results, respectively)

حذف فسفر به وسیله مونت موریلونایت اصلاح شده با کیتوزان نشان داد که با افزایش pH، ظرفیت جذب فسفر کاهش یافت (Jang and Lee 2019). دلیل این امر مربوط به کاهش گروه‌های عاملی NH_2^- و افزایش یون OH^- است که می‌تواند با فسفر برای جذب روی سایت‌های جذبی رقابت نماید (Mahaninia and Wilson 2017). مقدار pH_{ZPC} اندازه‌گیری شده برای کائولینیت و زئولیت اصلاح شده با کیتوزان به ترتیب ۸/۱ و ۸/۴ بود. اثر قدرت یونی را می‌توان بر اساس نوع کمپلکس تشکیل شده روی سطح جاذب‌ها بیان نمود. یون‌هایی که از طریق واکنش‌های الکترواستاتیک تشکیل کمپلکس‌های برون کروی می‌دهند با دیگر یون‌های موجود در محلول برای جذب روی سایت‌های جذبی به رقابت می‌پردازند. در این حالت، مقدار جذب با افزایش غلظت الکترولیت کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، یون‌هایی که از طریق تبادل لیگاندی تشکیل کمپلکس درون کروی می‌دهند، به‌طور مستقیم به گروه‌های سطحی متصل می‌شوند و با یون‌های الکترولیت رقابت نمی‌کنند و یا کمتر رقابت می‌کنند. با

شکل (۷) نشان می‌دهد که در pH های پایین، اثر قدرت یونی روی جذب فسفر به وسیله کلسیت - کیتوزان بسیار کم است، اما در مقادیر pH بالا، اثر قدرت یونی محلول، عامل مهمی برای فرآیند جذب به شمار می‌آید. مقدار pH_{ZPC} اندازه‌گیری شده برای کلسیت - کیتوزان برابر با ۸/۸ بود. همان‌طور که در شکل (۷) می‌توان مشاهده کرد، جذب فسفر به وسیله کائولینیت و زئولیت اصلاح شده با کیتوزان کاملاً وابسته به pH بود و بیشترین جذب فسفر تحت شرایط اسیدی رخ داد و با افزایش pH میزان جذب فسفر کاهش یافت. این امر نشان می‌دهد که کائولینیت و زئولیت تحت شرایط بسیار اسیدی دارای بار سطحی منفی هستند (Ersoy and Elik 2002). Xu et al. (2020) بیان نمودند که حداکثر جذب فسفر به وسیله جاذب بنتونیت-لانتانیم (III) اصلاح شده با کیتوزان (۹۳٪/۲) در مقدار pH برابر با ۳ رخ داده است. تحت شرایط اسیدی، سطح جاذب بکار رفته دارای بار مثبت می‌گردد که می‌تواند از طریق واکنش ای الکترواستاتیکی فسفر را از محیط جذب نماید (Xu et al. 2020). بررسی

جذب شده است. نتایج شبیه سازی داده های اندازه گیری شده برای جذب فسفر به وسیله جاذب های اصلاح شده با استفاده از مدل DLM در شکل (۷) نشان داده شده است. پارامترهای ارائه شده در جدول (۵) به وسیله برازش مدل به داده های اندازه گیری شده به دست آمدند.

این وجود در بسیاری از حالت های کمپلکس درون کروی، با افزایش غلظت الکترولیت، جذب افزایش می یابد (Antelo et al. 2005). از آنجاکه جذب فسفر به وسیله جاذب های معدنی اصلاح شده با افزایش قدرت یونی تفاوت کمی را نشان داد، بنابراین نتایج این مطالعه نشان داد که فسفر با تشکیل کمپلکس سطحی درون کروی بر روی سطح این جاذب ها

جدول ۵- پارامترهای مورد نیاز برای مدل سازی ویژگی های جاذب های معدنی اصلاح شده

Table 5 Parameters needed for modeling the characteristics of modified mineral adsorbents

Main parameters needed for modeling	Chitosan-bentonite	Chitosan-calcite	Chitosan-kaolinite	Chitosan-zeolite
Characteristics of modified adsorbents				
Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	85.3*	1.0	3.6	13.8
Site density (mmol l^{-1})	0.53	8.65	1.13	0.53
model parameters used to simulate P adsorption				
<i>Thermodynamic equilibrium constant (log k)</i>				
$1 > \text{SOH}^{-0.5} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow > \text{SOPO}_3^{-2.5} + \text{H}_2\text{O}$	17.5	-0.8	20.8	20.5
$2 > \text{SOH}^{-0.5} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow > \text{SO}_2\text{PO}_2^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.7	-5.1	25.5	30.0
$2 > \text{SOH}^{-0.5} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow > \text{SO}_2\text{POOH}^{-1} + 2\text{H}_2\text{O}$	30.2	-6.2	32.6	35.5

* All of the data were obtained from fitting

مقادیر محاسبه شده برای RMSE و MRE نیز در جدول (۶) همه pH ها و قدرت های یونی مختلف مطابقت داشت (شکل ارائه شده است). مقادیر شبیه سازی شده برای جاذب های معدنی (۷). اصلاح شده با کیتوزان کاملاً با داده های اندازه گیری شده در

جدول ۶- پارامترهای حاصل از بهترین برازش برای جذب فسفر به وسیله جاذب های معدنی اصلاح شده با کیتوزان

Table 6 The goodness-of-fit parameters for P adsorption onto modified adsorbents

Adsorbents		I=0	I=0.001	I=0.01	I=0.1
Chitosan- bentonite	RMSE	0.028	0.025	0.0018	0.020
	MRE	0.022	0.020	0.015	0.019
Chitosan- calcite	RMSE	0.115	0.107	0.134	0.098
	MRE	0.114	0.106	0.132	0.095
Chitosan- kaolinite	RMSE	0.066	0.093	0.048	0.015
	MRE	0.049	0.068	-0.022	-0.007
Chitosan-zeolite	RMSE	0.019	0.016	0.022	0.018
	MRE	-0.001	-0.003	0.018	-0.005

۳-۳-۵- ترمودینامیکی جذب

پارامترهای ترمودینامیکی ΔG^0 ، ΔH^0 و ΔS^0 محاسبه شده برای جاذب های معدنی اصلاح شده با کیتوزان در جدول (۷) ارائه شده است. مقادیر مثبت ΔG^0 در دماهای مختلف نشان می دهد که ماهیت جذب فسفر خود به خودی نیست. Xu et al. (2020) جذب فسفر توسط بنتونیت-لانتانیوم (III) اصلاح شده با کیتوزان را بررسی نموده و گزارش کردند که با

نتایج به دست آمده نشان داد که مدل DLM مشابه سایر مدل های به کار رفته توسط SØ et al. (2012) (مدل های CCM و CD-MUSIC) و Devau et al. (2011) (مدل 1- PK TPM) برای جذب فسفر روی جاذب های اصلاح نشده می تواند جذب فسفر به وسیله جاذب های اصلاح شده را در دامنه وسیعی از pH و قدرت های یونی مختلف شبیه سازی نماید.

مثبت ΔH^0 برای جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب فسفر گرماگیر بوده است. از سوی دیگر مقدار مثبت ΔS^0 نشان‌دهنده برخی تغییرات ساختاری در ماده جذب‌شونده و جاذب در طی فرآیند جذب است.

افزایش دما از ۲۷۸ K تا ۳۰۸ K، جذب فسفر افزایش یافت، درحالی‌که با افزایش دما تا ۳۱۸ K، ظرفیت جذب اندکی کاهش داشت که احتمالاً به دلیل دفع از سطح جاذب در دماهای بالاتر است. کاهش مقدار ΔG^0 با افزایش دما نشان می‌دهد که واکنش جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان در دماهای بالاتر مطلوب‌تر است. مقادیر

جدول ۷- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان

Table 7 Thermodynamic parameters for the sorption of P onto modified adsorbents with chitosan

Adsorbent	Temp (K)	Thermodynamic parameters		
		ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol k)
Chitosan-bentonite	298	13.53	13.81	1.04
	308	13.11		
	318	12.76		
Chitosan-calcite	298	7.15	28.64	72.11
	308	6.27		
	318	4.82		
Chitosan-Kaolinite	298	11.88	62.59	170.16
	308	11.29		
	318	10.69		
Chitosan-zeolite	298	13.07	89.88	257.75
	308	10.34		
	318	10.00		

۴- همبستگی بالایی میان داده‌های اندازه‌گیری شده با داده‌های حاصل از مدل DLM در همه مقادیر pH و قدرت‌های یونی مختلف به دست آمد.

۵- مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که ماهیت جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان غیر خود به خودی بوده و گرماگیر بوده است.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل‌ارسال است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با پوست گردو، بقایای گندم، کیتوزان، CMC و اسید مالیک به‌عنوان جاذب برای حذف فسفر از محلول‌های آبی به کار رفتند.

۱- نتایج حاصل از هم‌دمای جذب فسفر به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده به‌خوبی با معادله فروندلیچ برازش شدند.

۲- جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان بیشترین ظرفیت جذب فسفر را در میان دیگر جاذب‌های اصلاح‌شده داشتند. میانگین فسفر جذب‌شده به‌وسیله جاذب‌های معدنی اصلاح‌شده با کیتوزان و اصلاح‌نشده، اختلاف معنی‌داری با یکدیگر نداشتند.

۳- در pH های مختلف، قدرت یونی اثر کمی بر روی جذب فسفر داشت.

References

Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a

- review. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 143, 48–67. DOI: [10.1016/j.cis.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002)
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R. and Arce, F. (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 285, 476–486. DOI: [10.1016/j.jcis.2004.12.032](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.032)
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanp, M. (2010). Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chem. Eng. J.*, 163, 317–323.
- Chen, J., Yan, L-g., Yu, H-q., Li, S., Qin, L-l., Liu, G-q., Li, Y-f., & Du, B. (2016). Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 287, 162–172. DOI: [10.1016/j.cej.2015.11.028](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.028)
- Chen, L. Y., Wu, P. X., Chen, M., Lai, X., Ahmed, Z., Zhu, N.W., Dang, Z., Bi, Y., & Liu, T. (2018). Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. *Appl. Clay Sci.*, 159, 74–82. DOI: [10.1016/j.clay.12.050](https://doi.org/10.1016/j.clay.12.050)
- Cooney, D. O. (1999). Adsorption designs for wastewater treatment. Lewis, Boca Raton.
- Cucarella, V., & Renman, G. (2009). Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – a comparative study. *J. Environ. Qual.*, 38, 381–392.
- Debnath, M., Rahman, M., Minami, H., Rahman, M., Alam, M., Sharafat, M., Hossain, M., & Ahmad, H. (2019). Single step modification of micrometer-sized polystyrene particles by electromagnetic polyaniline and sorption of chromium(VI) metal ions from water. *J. Appl. Polym. Sci.*, 136(19), 47529. DOI: [10.1002/APP.47524](https://doi.org/10.1002/APP.47524)
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., & Ge' Rard, F. (2011). Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 75, 2980–2996. DOI: [10.1016/j.gca.2011.02.034](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.034)
- Du, Y., Zhang, Q., Liu, Z., He, H., Lurling, M., Chen, M., & Zhang, Y. (2019). Composition of dissolved organic matter controls interactions Environment and Water Engineering
- with La and Al ions: Implications for phosphorus immobilization in eutrophic lakes. *Environ. Poll.*, 248, 36–47. DOI: [10.1016/j.envpol.2019.02.002](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.002)
- Ersoy, B. and Elik, M.S.C. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55, 305–312.
- Gan, F., Zhou, J., Wang, H., Du, C., and Chen, X. (2009). Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. *Water Res.*, 43(11), 2907–2915. DOI: [10.1016/j.watres.2009.03.051](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.051)
- Geng, B., Jin, Z., Li, T., & Qi, X. (2009). Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles. *Chemosphere.*, 75, 825–830. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2009.01.009](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.009)
- Goldberg, S. (1992). Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.*, 47, 233–329. DOI: [10.1016/S0065-2113\(08\)60492-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60492-7)
- Gu, Y., Xie, D., Ma, Y., Qin, W., Zhang, H., Wang, G., Zhang, Y., & Zhao, H. (2017). Size modulation of zirconium-based metal organic frameworks for highly efficient phosphate remediation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9(37), 32151e32160. DOI: [10.1021/acsami.7b10024](https://doi.org/10.1021/acsami.7b10024)
- Jang, J., & Lee, D. S. (2019). Effective phosphorus removal using chitosan/Ca-organically modified montmorillonite beads in batch and fixed-bed column studies. *J. Hazard. Mater.*, 375, 9–18. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.04.070](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.070)
- Kim, J. W., Sohn, M. H., Kim, D. S., Sohn, S. M., & Kwon, Y. S. (2001). Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics of Cu²⁺ ion. *J. Hazard. Mater.*, 85, 301–315. DOI: [10.1016/S0304-3894\(01\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00239-4)
- Kong, L., Tian, Y., Pang, Z., Huang, X., Li, M., Yang, R., Li, N., Zhang, J. and Zuo, W. (2019). Synchronous phosphate and fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites. *Chem. Eng. J.*, 371, 893–902. DOI: [10.1016/j.cej.2019.04.116](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.116)
- Kumar, I. A., Jeyaprabha, C., Meenakshi, S., & Viswanathan, N. (2019). Hydrothermal

- encapsulation of lanthanum oxide derived Aegle marmelos admixed chitosan bead system for nitrate and phosphate retention. *Int. J. Biol. Macromol.*, 130, 527-535. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.02.106](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.106)
- Li, X., Xie, Q., Kuang, Y., & Wu, D. (2021). Coupled influence of pH and dissolved organic carbon on the immobilization of phosphorus by lanthanum-modified zeolite. *Chemosphere.*, 274, 129958. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2021.129958](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129958)
- Luna, A. S., Costa, A. L. H., da Costa, A. C. A., & Henriques, C. A. (2010). Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresour. Technol.*, 101, 5104–5111. DOI: [10.1016/j.biortech.2010.01.138](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.138)
- Mahaninia, M. H., & Wilson, L. D. (2017). Phosphate uptake studies of cross-linked chitosan bead materials. *J. Colloid Interf. Sci.*, 485, 201-212. DOI: [10.1016/j.jcis.2016.09.031](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.031)
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere.*, 197, 768-781. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2018.01.098](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098)
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcy, M. A., & Moreno-Castill, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1209–1215. DOI: [10.1002/jctb.506](https://doi.org/10.1002/jctb.506)
- Rowell, D. L. (1994). *Soil Science: Methods and Applications*. Lingman Group, Harlow. 350 pp.
- SØ, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2012). Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 93, 1–13. DOI: [10.1016/j.gca.2012.06.021](https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.021)
- Wang, B., Hu, X., Zhou, D., Zhang, H., Chen, R., Guo, W., Wang, H., Zhang, W., Hong, Z., & Lyu, D. (2021). Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads. *J. Clean. Prod.*, 298, 126878. DOI: [10.1016/j.jclepro.2021.126878](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126878)
- Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *J. Hazard. Mater.*, 147, 979-985. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.01.145](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.145)
- Xu, X., Chen, Y., Wu, X., Fan, P. and Song, R. (2020). La(III)-bentonite/chitosan composite: A new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies. *Appl. Clay Sci.*, 190, 105547. DOI: [10.1016/j.clay.2020.105547](https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105547)
- Zhao, Y., Zhang, Q., Yuan, W., Hu, H., Li, Z., Ai, Z., & Li, Y. (2019). High efficient coagulant simply by mechanochemically activating kaolinite with sulfuric acid to enhance removal efficiency of various pollutants for wastewater treatment. *Appl. Clay Sci.*, 180, 105187. DOI: [10.1016/j.clay.2019.105187](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105187)