

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 140-155

Phosphate Removal from Water and Wastewater using *Sepia* (Cuttlefish) Endoskeleton Powder as a Natural Adsorbent

Sh. Elhami¹, M. Sagha Kahvaz², N. Rahbar³

1. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
2. MSc, Abadan School of Medical Sciences, Abadan, Iran
3. Assoc. Prof., Marine Pharmaceutical Science Research Center, Faculty of Pharmacy, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
(Corresponding Author) n_rahbar2010@ajums.ac.ir

(Received Nov. 7, 2019 Accepted Apr. 23, 2020)

To cite this article:

Elhami, Sh., Sagha Kahvaz, M., Rahbar, N. 2020. "Phosphate removal from water and wastewater using *sepia* (cuttlefish) endoskeleton powder as a natural adsorbent" Journal of Water and Wastewater, 31(5), 140-155.
Doi: 10.22093/wwj.2020.207894.2948. (In Persian)

Abstract

Wastewaters produced from various industries and their entry into surface water is one of the most important environmental problems that have harmful effects on aquatic life. Discharging phosphate from urban and industrial wastewater to the aquatic environment causes a lot of algae growth. The aim of this study was to evaluate the removal of phosphate from aqueous solutions using *sepia* endoskeleton (cuttlebone) powder as a natural biomass, cheap and non-toxic adsorbent. This study was conducted in a batch system. *Sepia* endoskeleton was washed with distilled water. It was then dried at 80 °C and thoroughly powdered by milling. Physical and chemical properties of the adsorbent were determined using the Particle Sizer, atomic force microscopy, and infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. The effects of variables affecting phosphate uptake, such as pH, adsorbent amount, contact time, initial concentration of phosphate and stirring rate were optimized. Also, the isotherm models (Langmuir, Freundlich, Tamkin and Dubbin-Radshkovich) and first-order and second-order kinetics models were used to evaluate the data. The results showed that the highest removal percentage was observed at pH 5, adsorbent content of 5 g/L and contact time of 10 min at initial phosphate concentration of 10 mg/L. Using *sepia* powder under optimal laboratory conditions, the phosphate ion with the concentration of 10 mg/L was removed with a yield of over 99%. The results indicated that the Freundlich isotherm model gives a better description than other models showing the adsorption of phosphate ions occurs in a heterogeneous surface. Using Langmuir model, the maximum absorption capacity for phosphate was 68.02 mg/g. The kinetic model of phosphate removal followed the pseudo-second-order model. Besides, the percentage of removal of the real samples was over 98%, indicating the great ability of this natural and inexpensive adsorbent to remove this pollutant from the water solutions.

Keywords: Phosphate Removal, Biomass, *Sepia* Endoskeleton, Cuttlebone, Water and Wastewater.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۴۰-۱۵۵

حذف فسفات از آب و پساب با استفاده از پودر اسکلت داخلی سپیا (ماهی مرکب) به عنوان یک جاذب طبیعی

شهلا الهامی^۱، مهدی سقا کهواز^۲، نادره رهبر^۳

۱- استادیار، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
 ۲- کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پزشکی آبادان، آبادان، ایران
 ۳- دانشیار، مرکز تحقیقات علوم دارویی دریایی، دانشکده داروسازی،
 دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
 (نویسنده مسئول) n_rahbar2010@ajums.ac.ir

(دریافت ۹۸/۸/۱۶ پذیرش ۹۹/۲/۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
 الهامی، ش.، سقا کهواز، م.، رهبر، ن.، ۱۳۹۹، "حذف فسفات از آب و پساب با استفاده از پودر اسکلت داخلی سپیا (ماهی مرکب)
 به عنوان یک جاذب طبیعی" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۴۰-۱۵۵. Doi: 10.22093/wwj.2020.207894.2948

چکیده

تخلیه یون فسفات از فاضلاب شهری و صنعتی به پیکره آبی باعث رشد بی‌رویه جلبک‌ها می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی حذف فسفات از محلول‌های آبی با استفاده از پودر اسکلت داخلی سپیا (ماهی مرکب) به عنوان یک جاذب طبیعی زیستی، ارزان و غیرسمی است. این پژوهش در یک سیستم بسته انجام شد. اسکلت داخلی سپیا با آب مقطر شسته شد. سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک و به وسیله آسیاب کاملاً پودر شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب با استفاده از دستگاه‌های پار تیکل سایزر، میکروسکوپ نیروی اتمی، طیف‌سنجی مادون قرمز و فلورسانس اشعه ایکس تعیین شد. تأثیر متغیرهای مؤثر بر حذف فسفات مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه فسفات و سرعت اختلاط بهینه شدند. همچنین برای ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترم (لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین رادشکوویچ) و مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف در pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات مشاهده می‌شود. با استفاده از پودر سپیا تحت شرایط بهینه، یون فسفات موجود در نمونه‌های آبی در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با بازدهی بیش از ۹۹ درصد حذف شد. نتایج حاصل نشان داد که مدل ایزوترم فروندلیچ بهتر از سایر مدل‌ها داده‌های به دست آمده از این پژوهش را توضیح می‌دهد و نشانگر جذب یون فسفات در یک سطح نا همگن است. با استفاده از مدل لانگمیر، بیشینه ظرفیت جذب برای فسفات، ۶۸/۰۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. همچنین مدل سینتیک حذف فسفات از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرد. مقدار درصد حذف فسفات از نمونه‌های حقیقی آب رودخانه و آب زهکشی، بیش از ۹۸ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده توانایی مناسب این جاذب زیستی و ارزان قیمت در حذف این آلاینده از محلول‌های آبی است.

واژه‌های کلیدی: حذف فسفات، جاذب طبیعی، اسکلت داخلی سپیا، ماهی مرکب، آب و پساب

۱- مقدمه

ایجاد آلودگی در سیستم‌های آبی شود. مقدار متوسط فسفر در فاضلاب‌های شهری برابر با ۴ تا ۱۴ میلی‌گرم در لیتر است. استانداردهای تخلیه فسفر برای پساب‌های خروجی تصفیه‌خانه از ۱/۰

آب‌های سطحی در شرایط طبیعی دارای مقدار معینی فسفر در حد نیاز سیستم‌های اکولوژیکی هستند. ورود پساب‌های صنعتی و خانگی حاوی مقدار زیاد فسفر به آب‌های سطحی می‌تواند باعث



برای حذف فسفات از طریق جذب آن بر روی جاذب انجام می‌شود (Sellner et al., 2019, Berkessa et al., 2019, Zhang et al., 2018, Ding et al., 2017, Wang et al., 2016, Jia et al., 2018)

جاذب‌های طبیعی از جمله خاکستر فرار، بقایای گیاهان و جانوران از جمله صدف و استخوان ماهی می‌توانند در حذف این یون از محیط‌های آبی استفاده شوند (Vieira et al., 2019, Jung et al., 2015, Mezenner and Bensmaili, 2009)

در حال حاضر یافتن جاذب‌های جدید، ارزان و سازگار با محیط زیست برای حذف و بازیافت آلاینده‌ها از آب توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

سپیا که در زبان عامه ماهی مرکب^۲ نامیده می‌شود، نرم‌تنی از خانواده سفالوپودها و از راسته هشت‌پایان و از تیره سرپایان است. این جانور در قسمت پشتی خود اسکلت بیضوی شکل و اسفنجی فرم دارد که اسکلت داخلی آن را تشکیل می‌دهد و به استخوان ماهی مرکب^۳ معروف است. سپیا به‌عنوان یک ماده غذایی دریایی مصرف فراوانی در دنیا دارد. چین در حال حاضر بزرگترین صادرکننده ماهی مرکب در جهان است. در نیمه اول سال ۲۰۱۸، صادرات ماهی مرکب تقریباً ۲۵۰ هزار تن بوده است که نسبت به مدت مشابه سال قبل ۳/۲ درصد رشد داشته است. اسکلت داخلی این نرم‌تن علاوه بر اینکه به‌طور طبیعی در سواحل آب‌های حاوی این جانور یافت می‌شود، یکی از محصولات جانبی صنایع غذایی دریایی نیز است (شکل ۱-a). جزء اصلی اسکلت سپیا که بیش از ۶۰ درصد از ترکیب آن را تشکیل می‌دهد، کربنات کلسیم (CaCO₃) در شکل کریستالی آراگونیت است. اجزا دیگر این کامپوزیت شامل پروتئین و کیتین و مقدار جزئی از سایر عناصر و ترکیبات است. اخیراً توانایی جذب کاتیون‌های مس، کادمیم، سرب، کروم و فلوراید با استفاده از اسکلت داخلی سپیا اثبات شده است (Li et al., 2010, Ben Nasr et al., 2011, Khedri et al., 2016, Rahbar et al., 2018)

با توجه به اینکه کشور ما منابع دریایی فراوانی دارد، بررسی روش‌های استفاده از این منابع می‌تواند یکی از زمینه‌های پژوهشی مهم باشد. هدف از این پژوهش بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب فسفات بر روی پودر اسکلت داخلی سپیا به‌عنوان جاذب

تا ۲ میلی‌گرم در لیتر است که با توجه به محل طرح و تأثیر احتمالی بر آب‌های پذیرنده در نوسان است (Katz and Dosoretz, 2008, Banu et al., 2018, Ure et al., 2019, Almeelbi and Bezbaruah, 2012)

این عنصر یکی از اعضای نافلز چند ظرفیتی گروه نیتروژن است که در طبیعت هرگز به شکل خالص دیده نشده است. فسفر در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها از نظر شیمیایی معمولاً به شکل فسفات‌های آلی (مانند مواد شوینده) و فسفات‌های معدنی شامل پلی‌فسفات‌ها و ارتوفسفات‌ها PO₄³⁻، HPO₄²⁻ و H₂PO₄⁻ حضور دارد (Almeelbi and Bezbaruah, 2012, Banu et al., 2018, Wang et al., 2010, Zarrabi Mansur et al., 2017)

پلی‌فسفات‌ها و فسفات‌های آلی بعد از هیدرولیز و تجزیه بیولوژیکی به ارتوفسفات‌ها تبدیل می‌شود، به طوری که ۵۰ تا ۷۰ درصد فسفر فاضلاب به شکل ارتوفسفات است (Banu et al., 2018)

فسفات‌ها از عوامل اصلی ایجادکننده پدیده اتریفیکاسیون^۱ در منابع آبی هستند. به این ترتیب که فسفر به‌همراه نیتروژن یکی از ریز مغذی‌های ضروری برای رشد جلبک‌های فتوسنتتیک و سیانوباکتری‌ها است. افزایش فسفات در آب‌های سطحی رشد ارگانسیم‌های وابسته به فسفر مانند خزه دریایی و عدس آبی را زیاد می‌کند و از ورود نور خورشید به داخل آب جلوگیری می‌کند. این انباشتگی باعث می‌شود که آب برای دیگر موجودات غیرقابل زندگی شود (Mitrogiannis et al., 2017, Akar et al., 2010, Monclus et al., 2010)

به همین دلیل، حذف فسفر از فاضلاب‌های شهری و صنعتی از نظر حفظ کیفیت منابع آب پذیرنده حائز اهمیت است و جزء فرایند تصفیه پیشرفته فاضلاب به حساب می‌آید. به‌طور معمول برای حذف فسفات، از روش‌های شیمیایی (انعقاد و ترسیب) و بیولوژیکی استفاده می‌شود. از آنجا که مطالعات و پژوهش‌های فراوانی در زمینه حذف بیولوژیکی فسفر از فاضلاب شهری انجام شده است و از طرف دیگر استفاده از این روش نیاز به ایجاد تغییرات در تأسیسات و فرایندهای تصفیه‌خانه‌های موجود دارد و همین امر مستلزم صرف هزینه‌های سرمایه‌ای بیشتری نسبت به روش‌های شیمیایی حذف فسفر است، امروزه پژوهش‌های وسیعی

² Cuttlefish
³ Cuttlebone

¹ Eutrophication



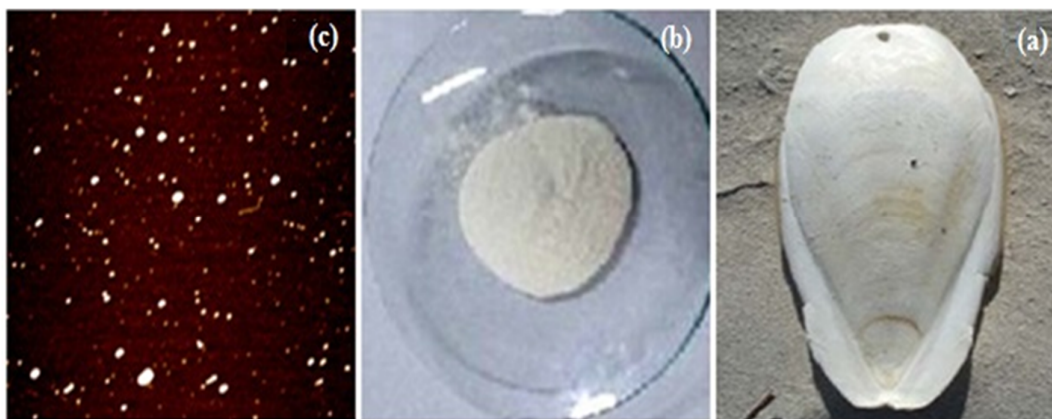


Fig. 1. a) *Sepia* endoskeleton, b) *Sepia* endoskeleton powder, and c) AFM image of adsorbent
 شکل ۱- تصاویر (a) اسکلت داخلی سیپا، (b) پودر اسکلت داخلی سیپا به عنوان جاذب و (c) AFM جاذب

۲-۳- بررسی مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب
 ساختار پودر جاذب اسکلت داخلی سیپا به لحاظ مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ Nanowizard II آلمان به دست آمد. ماهیت شیمیایی جاذب با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس^۳ Oxford model ED2000 انگلستان مشخص شد و طیف مادون قرمز جاذب با دستگاه Bruker مدل Tensor 27 آلمان بررسی شد. اندازه ذرات توسط دستگاه ScatterScope 1qudix کره جنوبی به دست آمد. سطح ویژه^۴ با استفاده از ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن توسط دستگاه NanoSORD-93 ایران به دست آمد.

۲-۴- بررسی مدل های ایزوترم و سینتیک
 به منظور تهیه اطلاعاتی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، تعیین مکانیسم های کنترل کننده فرایند جذب سطحی، واکنش شیمیایی و مکانیسم های نفوذ و ارزیابی مدل های ایزوترم و سینتیک، ضروری است. برای توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب و همچنین بهینه سازی مقدار کاربرد جاذب، از ایزوترم های جذب استفاده می شود. بنابراین در این پژوهش از معادلات ایزوترم جذب لانگمیر (L)، فروندلیچ (F)، تمکین (T) و دوینین رادشکوویچ (D-R) استفاده شد که فرم های خطی آنها به ترتیب به صورت معادلات ۱ تا ۴ ارائه شده اند (Berkessa et al., 2019)

² Atomic Force Microscopy (AFM)

³ X-ray Fluorescence (XRF)

⁴ Brunauer Emmett Taller (BET)

در نهایت بررسی کارایی این جاذب در حذف فسفات از محلول های آبی، همراه با بررسی مدل های سینتیکی و ایزوترم های جذب است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی

اسکلت داخلی سیپا از جزیره نخیلو در ساحل شمالی خلیج فارس در استان بوشهر جمع آوری شد.

تمام مواد شیمیایی شامل پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4)، کلرید قلع دو آبه ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)، مولبیدات آمونیم^۴ آبه ($(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) با خلوص تجزیه ای، گلیسرول و اسید سولفوریک از محصولات شرکت مرک^۱ آلمان بودند. در تمام مراحل برای تهیه محلول ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

۲-۲- آماده سازی جاذب

ابتدا اسکلت داخلی سیپا با برس به خوبی تمیز شد و سپس برای حذف ناخالصی ها با آب معمولی و آب مقطر به دقت شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلیسوس خشک شد. قطعات خشک شده به وسیله آسیاب کاملاً پودر شد و پودر حاصله توسط الک استاندارد ASTM با مش ۱۰۰ دانه بندی شد تا پودری کاملاً نرم به دست آمد (شکل ۱- b).

¹ Merck



برای اختلاط محلول‌های ساختگی و جاذب استفاده شد. مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی فسفات با غلظت‌های مختلف ۱ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر با مقدار مختلفی از پودر جاذب ۰/۵ تا ۴۰ گرم، در دماهای متفاوت ۱۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس در درون بشر قرار داده شدند و محتویات آن با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه در زمان‌های مختلف ۱ تا ۱۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. در این آزمایش‌ها جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا توسط کاغذ صافی از محلول جدا شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر از محلول حاصل در بالن ۵۰ میلی‌لیتر قرار داده شد و ۲ میلی‌لیتر محلول مولیبدات آمونیوم با غلظت ۰/۰۲ مولار و ۰/۲۵ مولار کلرید قلع ۰/۱۸ مولار (در گلیسرول) به آن اضافه و به حجم رسانده شد. محلول حاصل پس از یکنواخت شدن به مدت ۱۰ دقیقه در جای ثابت قرار داده شد. سپس برای تعیین مقدار حذف یون فسفات از محلول، محتوای یون موردنظر در محلول به روش مولیبدات آمونیوم طبق کتاب استاندارد متد (متدهای استاندارد در آزمایش‌های آب و فاضلاب، ۱۹۹۹) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۶۹۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. بهینه کردن شرایط آزمایش به روش یک متغیر در یک زمان انجام شد. به این ترتیب که بعد از به دست آوردن مقدار بهینه برای هر یک از متغیرها، این مقدار بهینه به دست آمده، در آزمایش‌های بهینه کردن متغیرهای بعدی استفاده شد. ضمناً تمام آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شد و تحلیل داده‌ها بر مبنای میانگین به دست آمده از ۳ آزمایش انجام شد. آزمایش‌های مختلف با تغییر پارامترهای مختلف از قبیل pH ۲ تا ۱۰، مقدار جاذب ۰/۵ تا ۴۰ گرم در لیتر، تأثیر زمان ۱ تا ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه محلول ۱ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و سرعت همزن ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ دور در دقیقه انجام شد و در نهایت درصد حذف فسفات از معادله ۷ به دست آمد

$$\% R = \frac{C_i - C_F}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

که در آن

C_i غلظت اولیه فسفات، C_F غلظت باقیمانده فسفات در محلول و R کارایی حذف است.

روش کار بر روی نمونه‌های حقیقی به این صورت بود که مقداری از استاندارد فسفات که غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر را

$$C_e/q_e = (1/K_L q_m) + (C_e/q_m) \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + n-1 \ln C_e \quad (2)$$

$$q_e = q_m \ln K_T + q_m \ln C_e \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - D\varepsilon^2 \quad (4)$$

که در آنها

C_e غلظت تعادلی فسفات برحسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار فسفات جذب شده در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، q_m حداکثر ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ، K_T و K_F به ترتیب ثابت مدلهای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین هستند. n نشان‌دهنده تمایل جذب سطحی است. اگر شدت جذب سطحی، n بیشتر از یک باشد نمایانگر جذب سطحی مطلوب است. D ثابت دوپینین رادشکوچ (مول به توان ۲ بر کیلوژول به توان ۲)، R ثابت گاز ایده آل (بر ژول کلوین مول) و T دمای مطلق برحسب کلوین است.

مدلهای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به طور گسترده برای بررسی فرایند جذب به کار می‌روند. مدل‌های ارائه شده به صورت معادلات ۵ و ۶ هستند (Zhang et al., 2018)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1p} t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

که در آنها

q_e و q_t ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم در گرم به ترتیب در حالت تعادل و در هر زمان هستند. همچنین k_{1p} ثابت سینتیک شبه مرتبه اول برحسب لیتر بر دقیقه، t زمان تماس برحسب دقیقه و k_{2p} ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم برحسب لیتر بر دقیقه هستند.

۲-۵- روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش، آزمایش‌های حذف فسفات به روش ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. از یک دستگاه همزن مغناطیسی



گوگرد در ساختار اسکلت داخلی سپیا است. در هر صورت مطابق این نتایج ترکیب کربنات کلسیم بیشترین درصد این کامپوزیت حدود ۶۴ درصد را به خود اختصاص داده است.

۳-۲- اثر pH بر کارایی حذف فسفات

برای بهینه کردن pH، ۵۰ میلی لیتر محلول های فسفات با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر هر کدام به طور جداگانه در pH معینی تنظیم شدند و سپس با ۰/۵ گرم جاذب (۱۰ گرم در لیتر)، به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. تمام آزمایش ها ۳ بار تکرار شد و میانگین داده ها به دست آمد. شکل ۴-a نتایج تأثیر pH را که در محدوده ۱۰-۲ متغیر بود، بر کارایی نشان می دهد. بیشترین درصد حذف فسفات تا pH برابر ۵ با ۹۴/۴ درصد و در مقدار pH بیشتر و کمتر از این مقدار کارایی حذف کاهش یافت. بنابراین pH برابر با ۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در آزمایش های بعدی محلول ها آزمایشی در این pH تنظیم شدند.

۳-۳- اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف فسفات

اثر مقدار مختلف جاذب ۰/۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ گرم در لیتر بر روی بازدهی حذف فسفات توسط پودر اسکلت داخلی سپیا در غلظت فسفات ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۵ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و با مدت هم زدن ۵ دقیقه، بررسی شد. تمام آزمایش ها ۳ بار تکرار شد و میانگین داده ها به دست آمد. همان طور

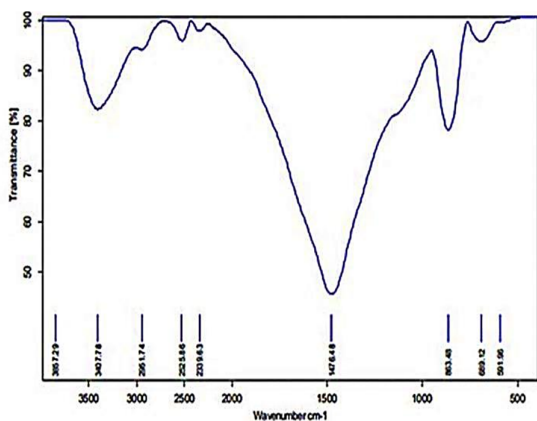


Fig. 2. FTIR spectra of *Sepia* endoskeleton powder
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوری پودر اسکلت داخلی سپیا

ایجاد کند به بالن های حجمی ۵۰ میلی لیتری اضافه شد و با نمونه حقیقی به حجم رسانده شد. با تنظیم pH در ۵، محلول حاصل با جاذب ۵ گرم در لیتر در دمای ۲۵ درجه، به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه هم زده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا

تصویر AFM تهیه شده از پودر اسکلت داخلی سپیا در شکل ۱-c نشان می دهد ابعاد ذرات جاذب تهیه شده معمولاً در ناحیه کوچکتر از ۱ میکرومتر است. علاوه بر این سطح ذرات جاذب دارای خلل و فرج فراوانی هستند. اندازه کوچک ذرات پودر اسکلت داخلی سپیا و همچنین خلل و فرج موجود در سطح ذرات، موجب افزایش مساحت سطحی جاذب می شود که در مقدار جذب آنالیت بر روی آن تأثیر به سزایی دارد. وجود خلل و فرج فراوان در سطح جاذب زیستی مورد نظر توسط اندازه گیری مساحت سطحی به روش BET اثبات شد و نشان داد که سطح ویژه جاذب پودر سپیا برابر با ۷/۲ متر مربع بر گرم است.

سایز متوسط ذرات جاذب ۲۹۵ نانومتر تعیین شد. با توجه به اندازه ذرات جاذب سپیا، بیش از ۹۹ درصد ذرات کوچکتر از یک میکرومتر بودند.

شکل ۲ طیف FTIR^۱ به دست آمده از جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا را نشان می دهد. باند جذبی در عدد موجی $1476/48 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-O و باندهای جذبی دارای اعداد موجی $863/48 \text{ cm}^{-1}$ و $669/12 \text{ cm}^{-1}$ وابسته به پیوند Ca-O موجود در کربنات کلسیم موجود در پودر اسکلت داخلی سپیا هستند. علاوه بر این، باندهای جذبی موجود در اعداد موجی $3407/78 \text{ cm}^{-1}$ ، $2961/74 \text{ cm}^{-1}$ و $2525/86 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب می توانند مربوط به گروه های O-H، C-H، N-H موجود در محتوای کیتین و رطوبت جاذب باشند (Shushizadeh et al., 2015).

نتایج به دست آمده از آنالیز XRF جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا که در شکل ۳ نشان داده شده است، نشان دهنده حضور اکسیدهای فلزی مختلف و همچنین غیرفلزاتی مانند کلر، برم و

¹ Fourier Transform Infrared (FTIR)



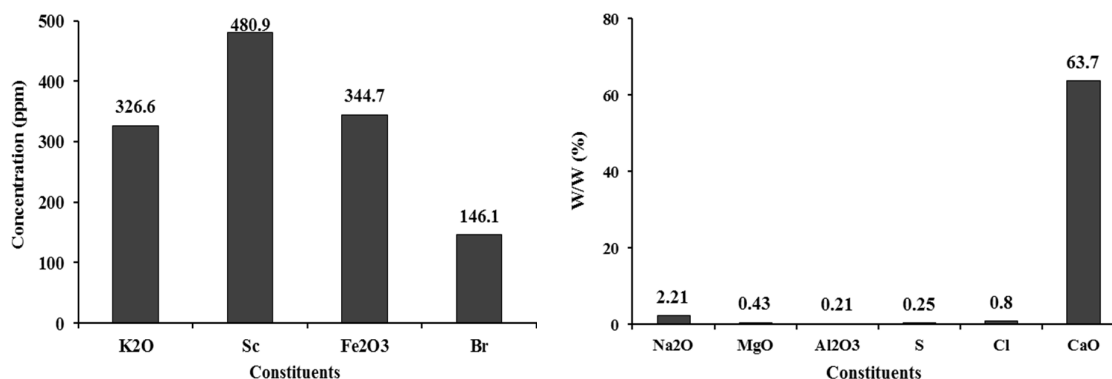


Fig. 3. The XRF results of Sepia composition

شکل ۳- مقدار عناصر و ترکیبات موجود در جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا بر اساس طیف XRF

۵، مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در ۲۵ pH، درجه سلسیوس بررسی شد و نتایج به دست آمده در شکل ۴-d نشان داده شده است. نتایج حاصل بیانگر این هستند که بازدهی حذف فسفات تا غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت و سپس در غلظت‌های بیشتر کاهش یافت. این نتایج حاصل ۳ بار تکرار آزمایشات بود.

۳-۶- اثر دور همزن بر کارایی حذف فسفات

تأثیر سرعت هم زدن محلول در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ دور در دقیقه بررسی شد. مطابق شکل ۴-e، بیشترین بازدهی حذف در سرعت هم زدن ۵۰۰ دور در دقیقه ۹۹/۳ درصد به دست می‌آید و در سرعت‌های هم زدن کمتر و بیشتر از این مقدار بهینه، درصد حذف کاهش می‌یابد. این آزمایش‌ها در شرایطی انجام شدند که غلظت فسفات ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH=۵، مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر زمان تماس ۱۰ دقیقه و بالاخره دمای محلول ۲۵ درجه سلسیوس بود و تمام آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شدند. سرعت بهم زدن بهینه بر اساس نتایج به دست آمده ۵۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد و در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

۳-۷- اثر دما بر کارایی حذف فسفات

اثر دما بر فرایند حذف در دماهای ۱۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس با اعمال تمام شرایط بهینه به دست آمده از قسمت‌های قبلی، بررسی شد. همان طور که در شکل ۴-f نشان داده شده است، بیشترین کارایی حذف در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به دست آمد.

که از شکل ۴-b مشخص است، افزایش اولیه سریع کارایی حذف فسفات، از ۴۴/۲ تا ۹۸/۵ درصد، به ترتیب برای مقدار جاذب ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر است و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین مقدار بهینه جاذب ۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد و در آزمایش‌های بعدی همین مقدار استفاده شد.

۳-۴- اثر زمان تماس بر کارایی حذف فسفات

مطابق شکل ۴-c، نتایج به دست آمده از بررسی تأثیر زمان تماس بر حذف فسفات توسط پودر اسکلت داخلی سپیا در زمان‌های مختلف ۱، ۲، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نتایج نشان داد که با افزایش این پارامتر از ۱ دقیقه به ۱۰ دقیقه، مقدار حذف به ۹۹/۳۲ درصد افزایش یافته است. سرعت واکنش در ابتدای تماس جاذب با محلول زیاد بود و با گذشت زمان این سرعت به تدریج کاهش و سپس تقریباً ثابت مانده است.

این آزمایش‌ها در شرایطی انجام شدند که غلظت فسفات ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر و بالاخره دمای محلول ۲۵ درجه سلسیوس بود و تمام آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شدند. زمان تماس بهینه بر اساس نتایج به دست آمده ۱۰ دقیقه انتخاب شد و در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

۳-۵- اثر غلظت اولیه بر کارایی حذف فسفات

اثر غلظت اولیه فسفات بر روی بازدهی حذف فسفات در غلظت‌های مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر در شرایط بهینه به دست آمده از قسمت‌های قبلی

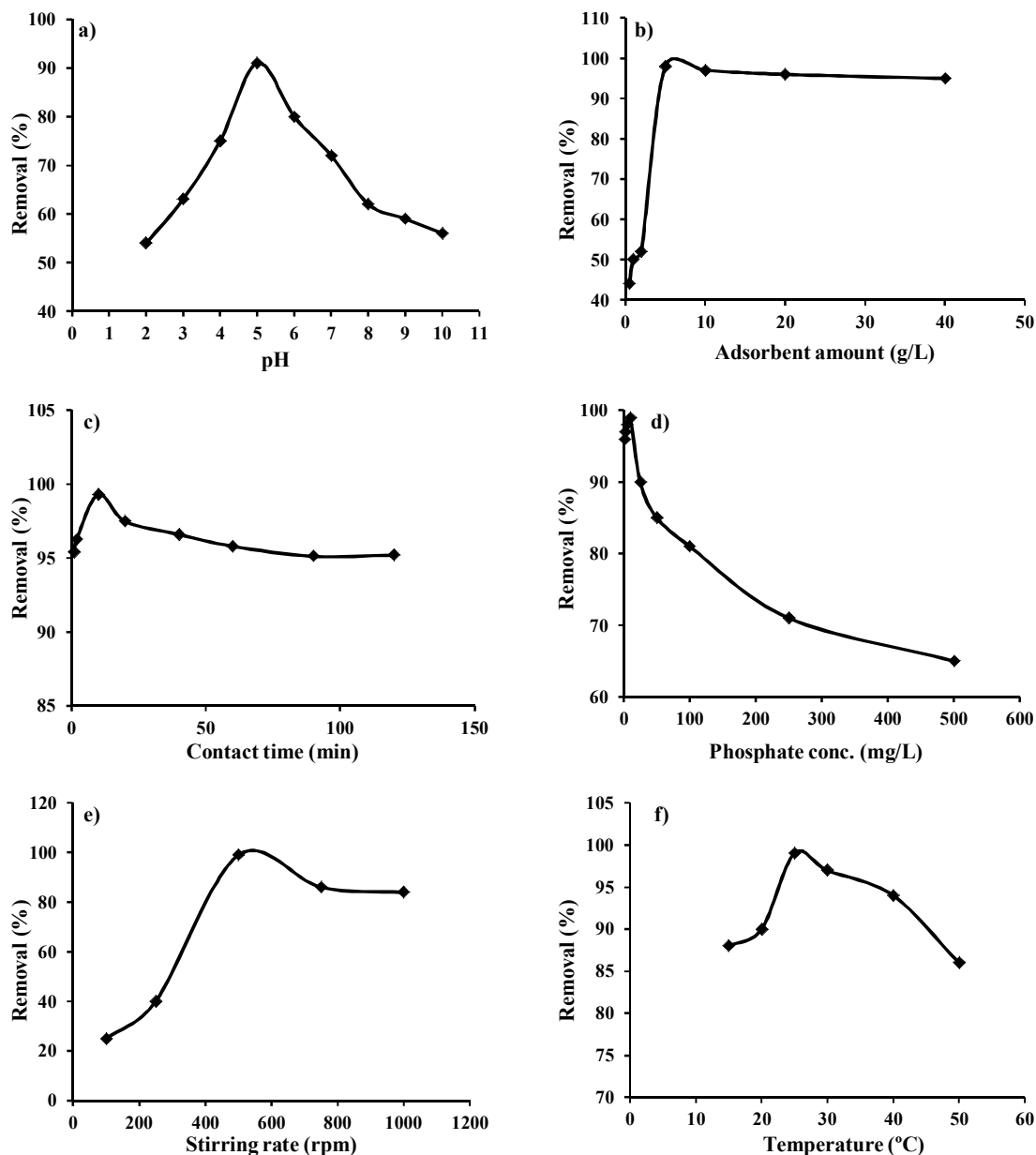


Fig. 4: Effect of a) pH, b) amount of *Sepia* powder, c) contact time, d) phosphate concentration, e) stirring rate, and f) temperature on the uptake of phosphate ions by *Sepia*
 شکل ۴- تأثیر عوامل مختلف (a. pH, b. مقدار جاذب, c. زمان, d. غلظت اولیه فسفات, e. سرعت هم زدن و f) دما بر حذف فسفات

ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.
 مدل‌های سینتیکی جذب فسفات توسط اسکلت داخلی سپیا و تناسب داده‌ها به مدل شبه‌مرتبه دوم در شکل ۶ و جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود، جذب فسفات سریع است به طوری که این فرایند طی ۱۰ دقیقه به بیش از ۹۹

۳-۸- مدل‌های ایزوترم و سینتیک در فرایند جذب توسط

پودر سپیا

شکل ۵، مدل‌های ایزوترم جذب و جدول ۱ پارامترهای جذب فسفات روی پودر اسکلت داخلی سپیا را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان دادند که فرایند جذب فسفات بر روی جاذب از



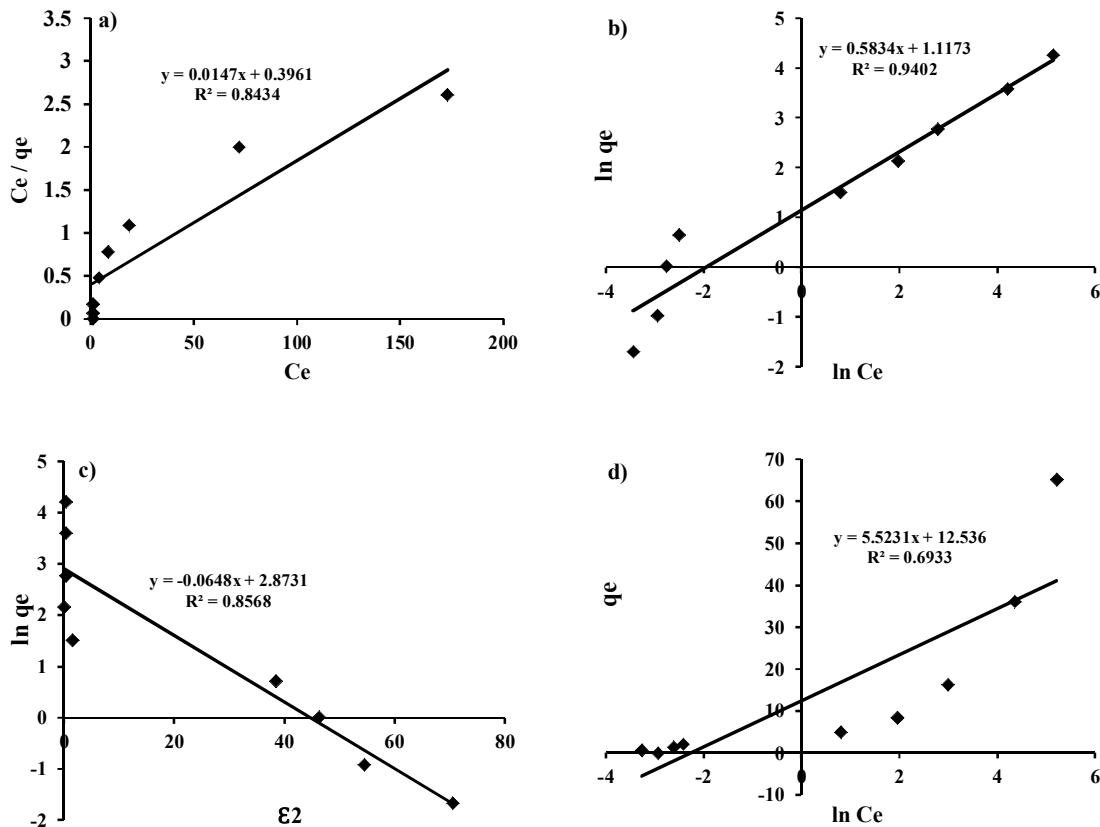


Fig. 5. The experimental data and isotherm plots of phosphate adsorption on *Sepia* powder
 a) Langmuir, b) Freundlich, c) Dubinin–Radushkevich, and d) Temkin
 شکل ۵- ایزوترم‌های: (a) لانگمیر، (b) فروندلیچ، (c) دوبینین-رادشکویچ و (d) تمکین

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم‌های فرایند جذب فسفات بر روی پودر اسکلت داخلی سیپا

Table 1. Adsorption isotherms parameters for phosphate adsorption onto *Sepia* powder

Isotherm models	Parameters	Values
Freundlich	n	1.71
	K_f	3.05
	R^2	0.94
Langmuir	q_m	68.02
	k_l	0.04
	R^2	0.84
Dubinin–Radushkevich	q_m	17.7
	D	0.06
	R^2	0.85
Temkin	q_m	5.52
	k_t	9.67
	R^2	0.69



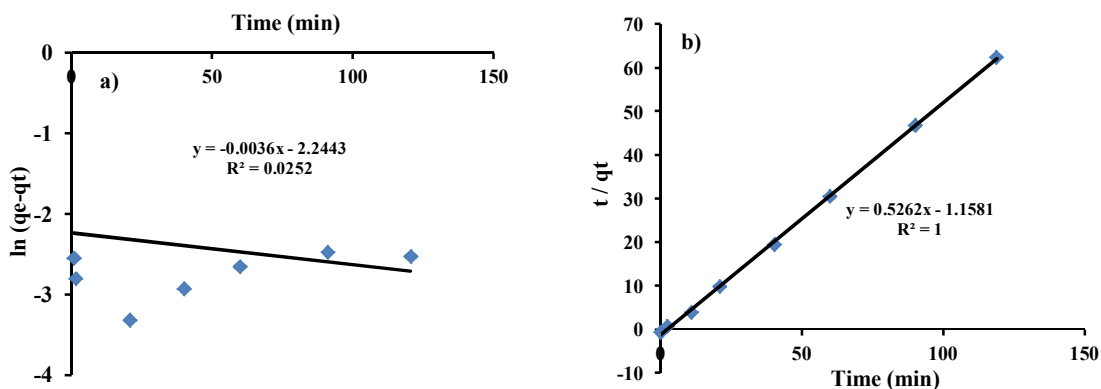


Fig. 6. The kinetic plots of phosphate adsorption on *Sepia* powder: a) pseudo first order model and b) pseudo-second-order model

شکل ۶- مدل‌های سینتیک: (a) شبه مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب فسفات بر روی اسکلت داخلی سپیا

Table 2. Kinetic parameters for phosphate adsorption onto *Sepia* powder

Kinetic models	Parameters	Values
Pseudo-first-order model	K_{1p}	0.003
	q_e	9.43
	R^2	0.02
Pseudo-second-order model	K_{2p}	1.75
	q_e	1.9
	R^2	1

جدا شد. در نهایت بر روی محلول جدا شده عملیات اندازه‌گیری فسفات انجام شد. طبق نتایج به دست آمده محلول واجذب HCl یک مولار نسبت به دیگر محلول‌ها درصد بازیافت بیشتری را نشان داد. همچنین حجم محلول و زمان واجذب بررسی شد که بهترین بازدهی واجذب در حجم ۱۰ میلی لیتر در HCl و در زمان ۳ دقیقه مطابق شکل ۷ به دست آمد.

۱۰-۳- بحث

اندازه متوسط ذرات پودر اسکلت داخلی سپیا ۲۹۵ نانومتر بود که این ابعاد ریز می‌تواند موجب افزایش کارایی جذب سطحی فسفات بر روی جاذب شود. همچنین تصاویر AFM و نتایج BET جاذب نشانگر اندازه ریز ذرات و سطح پر خلل و فرج آن است که می‌تواند به جذب فیزیکی آنالیت کمک کند. بررسی طیف FTIR جاذب وجود پیوندهای مربوط به کربنات کلسیم را اثبات کرد و آنالیز

درصد می‌رسد. این سینتیک سریع به‌عنوان یک مزیت برای این فرایند است زیرا زمان تماس را کاهش می‌دهد و باعث افزایش بهره‌وری می‌شود.

۹-۳- آزمایش‌های واجذب فسفات از جاذب

برای انجام آزمایش‌های واجذب، ۵۰ میلی لیتر محلول فسفات ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در pH=۵ تنظیم شد و ۰/۲۵ گرم جاذب به آن اضافه و در دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس با دور ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. بعد از این مرحله محلول به دست آمده سانتریفوژ و از جاذب جدا شد. سپس بر روی جاذب جدا شده از سه محلول یکسان، به‌طور جداگانه ۵ میلی لیتر از محلول‌های واجذب‌کننده NaOH و HCl هر کدام با غلظت یک مولار و $FeCl_3$ با غلظت ۰/۵ مولار اضافه و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد، پس از آن محلول حاصل سانتریفوژ شده و جاذب از آن



توجه به اینکه یون فسفات تمایل شدیدی به واکنش با کلسیم و

عنصری آن تأکیدی بر وجود درصد زیادی از ترکیب CaO بود.

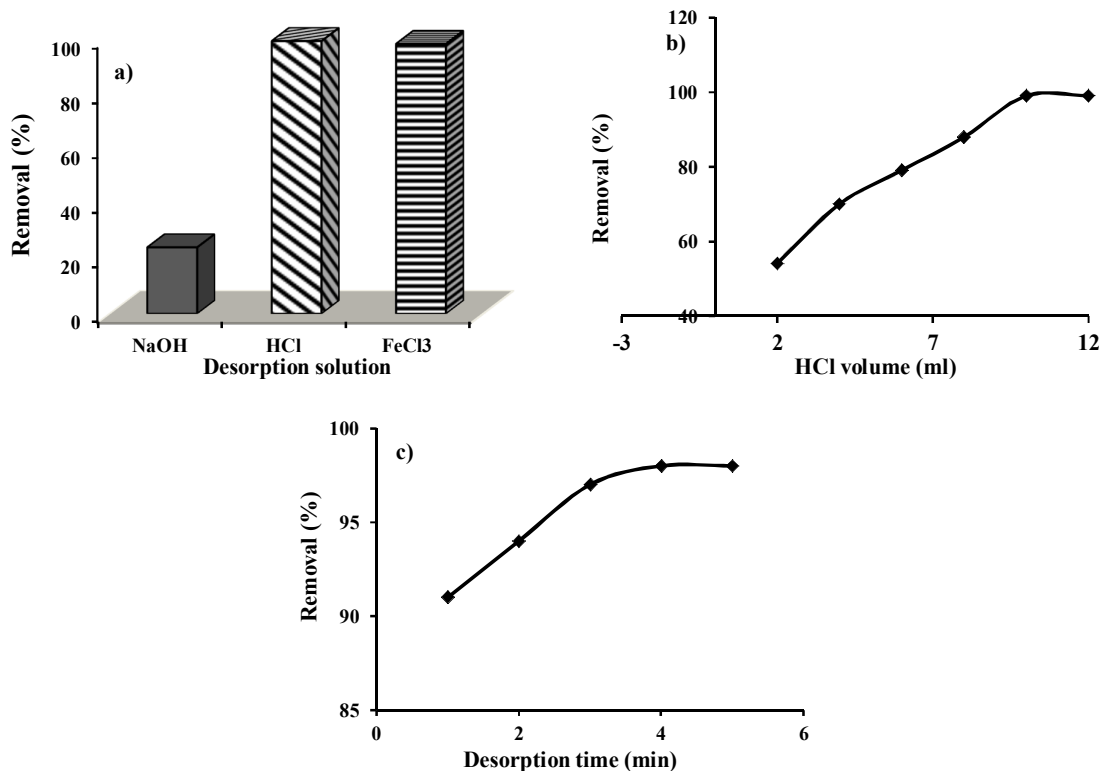


Fig. 7. Desorption conditions a) type and b) volume of desorption solution, and c) time of desorption process

شکل ۷- شرایط واجذب (a) نوع محلول، (b) حجم محلول و (c) زمان واجذب

بی‌کربنات را تولید کند و بنابراین یون کلسیم موجود در محیط می‌تواند با یون فسفات تولید یک ترکیب کم محلول کرده و فسفات را از محیط حذف کند. با توجه به وجود سطح خلل و فرج‌دار جاذب، قرار گرفتن رسوب تولید شده در سطح جاذب بسیار محتمل به نظر می‌رسد (Onar et al., 1996, Namasivayam, 2005, Li et al., 2018, Chen et al., 2009)

این پدیده را به بیان دیگر با واکنش جایگزینی فسفات با کربنات در کربنات کلسیم موجود در جاذب، می‌توان توضیح داد. در محلول اولیه فسفات با pHهای کمتر از ۵، بر طبق ثابت‌های تفکیک اسیدی اسید فسفریک گونه‌های موجود فسفات معمولاً به فرم‌های H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ خواهد بود ($pK_{a1} = 2.14$, $pK_{a2} = 7.20$, and $pK_{a3} = 12.37$) طبیعتاً در این شرایط به دلیل مزاحمت پروتون و مشروط بودن تشکیل رسوب فسفات کلسیم به غلظت پروتون، تمایل برای تشکیل این رسوب کاهش می‌یابد. از طرف

تولید ترکیب بسیار پایدار کلسیم فسفات می‌کند می‌توان مکانیسم جذب مناسب توسط پودر اسکلت داخلی سپیا را توضیح داد (Namasivayam et al., 2005, Onar et al., 1996).

پژوهش‌های دیگر انجام شده در مهندسی ساخت بافت هیدروکسی آپاتیت با استفاده از اسکلت داخلی سپیا تأیید دیگری بر تمایل این جاذب در جذب فسفات است (Battistella Elisa and Ivankovic, 2009). طبق نتایج حاصل pH بهینه ۵ تعیین شد و در مقدار pH کمتر و بیشتر از این مقدار بهینه کارایی حذف فسفات طی یک سیر نزولی کاهش پیدا کرد. بر اساس نتایج به دست آمده، در pHهای ۲ تا ۵ کارایی حذف به شدت افزایش می‌یابد و پس از آن روند نزولی پیدا می‌کند که نشان‌دهنده این است که حذف فسفات کاملاً از تغییرات pH تأثیر می‌پذیرد. به‌طور کلی می‌توان تصور کرد که کربنات کلسیم موجود در جاذب اندکی حل شده، یون‌های کلسیم و



فسفات موجب کاهش کارایی حذف می‌شود. در غلظت‌های کم، مکان‌های جذب بیشتری برای این یون‌ها موجود است، بنابراین کارایی حذف زیاد است. فقدان مکان‌های پیوند و اشباع آنها در غلظت‌های بیشتر یون‌ها، بازدهی حذف را محدود می‌کند. افزایش غلظت اولیه فسفات، باعث افزایش مقدار جذب در واحد جرم جذب می‌شود ولی درصد حذف کاهش می‌یابد. همین پدیده در جذب و بازیافت فسفات توسط محصولات جانبی استیل و همچنین در حذف فسفات در تحت میدان الکتریکی توسط هیدروکسیدهای دولایه منیزیم-آلومینیوم مشاهده شده است (Sellner et al., 2019, Hong et al., 2019).

دمای محیط غالباً به‌عنوان یک پارامتر مهم در جذب فسفات از محلول به سطح جذب جامد در نظر گرفته می‌شود. بهینه کردن این پارامتر و تأثیر آن در درصد حذف فسفات نیز نشان داد که در دمای معمولی ۲۵ درجه سلسیوس که بهترین شرایط برای کاربردی کردن این فرایند حذف است، بیشترین مقدار حذف به دست می‌آید. افزایش درصد حذف با افزایش دما از ۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس می‌تواند نشان‌دهنده این باشد که پدیده حذف، بیشتر تحت کنترل واکنش‌های شیمیایی انجام می‌شود و کمتر تحت کنترل پدیده‌های فیزیکی است. از سوی دیگر افزایش کارایی حذف با زیاد شدن دما می‌تواند دلیلی بر گرماگیر بودن واکنش شیمیایی بین فسفات و جذب باشد (Liu et al., 2011).

همچنین کاهش کارایی حذف در دماهای بیشتر از ۲۵ درجه سلسیوس، شاید به دلیل به وجود آمدن شرایط نامناسبی که منجر به انحلال فسفات کلسیم می‌شود، باشد. نتایج به دست آمده با وجود اینکه نتایج کار پژوهشی میلیبی و بزباروا را در حذف فسفات با نانوذرات آهن با ظرفیت صفر تأیید نمی‌کند، با سایر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه توافق دارد (Almeelbi and Bezbaruah, 2012, Mezenner and Bensmaili, 2009, Saha et al., 2010, Liu et al., 2011).

طبق نتایج به دست آمده در سرعت هم زدن ۵۰۰ دور در دقیقه بهترین کارایی حذف به دست آمد که نشانگر مناسب بودن این سرعت هم زدن در رسیدن به حالت تعادل در جذب و قرار گرفتن فسفات کلسیم ایجاد شده در خلل و فرج جاذب است. در سرعت‌های کمتر اختلاط محلول، احتمالاً در بهینه زمان تماس ۱۰ دقیقه پدیده جذب فسفات بر روی جاذب به تعادل نمی‌رسد و در

دیگر در pH‌های بیشتر، کاهش کارایی حذف ممکن است مربوط به رقابت یون فسفات با یون‌های هیدروکسید تشکیل رسوب با کلسیم باشد (Liu et al., 2011, Almeelbi and Bezbaruah, 2012).

در هر صورت با محلول‌های فسفات دارای pH اولیه ۵، بهترین شرایط حذف ایجاد می‌شود. به همین دلیل، در آزمایش‌های بعدی محلول فسفات با pH برابر با ۵ استفاده شد. مقدار جاذب و ظرفیت جذب برای یک غلظت خاص، یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر جذب است. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذب در مقدار دسترس برای آنالیت، افزایش یافته و حذف با کارایی بیشتر انجام می‌شود. در این پژوهش مقدار جاذب بهینه ۵ گرم بر لیتر با برای محلول فسفات با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۹۸/۵ درصد حذف فسفات به دست آمد و در مقدار بیشتر جاذب، کارایی حذف تقریباً ثابت ماند. البته این پدیده قابل پیش‌بینی بود همان گونه که در پژوهش‌های مشابه به تکرار مشاهده شده است. با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف آلاینده افزایش می‌یابد که این امر را به در دسترس قرار گرفتن بیشتر سایت‌های جاذب نسبت داده‌اند. با رسیدن کارایی حذف به بیشینه مقدار خود یعنی حدود ۱۰۰ درصد، افزایش مقدار جاذب دیگر تأثیری بر فرایند حذف نخواهد داشت (Almeelbi and Bezbaruah, 2012, Omidinasab et al., 2018, Rahbar et al., 2014).

نتایج نشان داد که بیشترین بازدهی حذف فسفات در زمان ۱۰ دقیقه، ۹۹/۳۲ درصد به دست آمد. در ابتدا با افزایش زمان تماس جاذب با محلول، به دلیل تماس بیشتر مواد جذب‌شونده با جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد و پس از آن، با افزایش بیشتر زمان تماس، کارایی حذف تقریباً ثابت ماند. دلیل این امر این است که بعد از ۱۰ دقیقه سیستم به حالت تعادل می‌رسد و با صرف زمان بیشتر نه تنها افزایشی در درصد حذف اتفاق نمی‌افتد بلکه اندکی افت در کارایی حذف نیز مشاهده می‌شود. شاید علت این پدیده به انحلال مجدد فسفات کلسیم در اثر هم زدن زیاد محلول مربوط باشد. زیاد بودن سرعت واکنش و سرعت رسیدن به تعادل، از نقطه نظر فنی - مهندسی و کاهش حجم واحدهای فرایندی، بسیار مطلوب و حائز اهمیت است.

بر اساس یافته‌های این پژوهش غلظت فسفات بهینه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با درصد حذف ۹۹/۱ درصد مشاهده شد و سپس در غلظت‌های بیشتر مقدار جذب کاهش یافت. افزایش یون‌های



شبه مرتبه دوم با ضریب تعیین $R^2 = 1$ بهترین مدل برای توصیف داده‌ها را ارائه می‌دهد. بنابراین می‌توان پذیرفت که فرایند جذب توسط جذب شیمیایی کنترل می‌شود. در این پژوهش همچنین عملیات بهینه کردن نوع، حجم و زمان واجذب فسفات از جاذب به‌طور جداگانه بررسی شدند. نتایج به این صورت بود که محلول واجذب HCl، ۱۰ مولار به حجم ۱۰ میلی‌لیتر و در زمان ۳ دقیقه بهترین کارایی به‌دست آمد.

۳-۱۱- نمونه‌های حقیقی

برای بررسی نمونه‌های حقیقی، ۳ نمونه آب شامل آب رودخانه کارون اهواز، آب زهکشی مزارع ویس و آب روستای ملحه از استان خوزستان تهیه شد. به این ترتیب کارایی روش پیشنهادی با استفاده از متد افزایش استاندارد و محاسبه کارایی حذف بررسی شد. ابتدا غلظت فسفات در نمونه حقیقی اندازه‌گیری شد و سپس عملیات جذب در شرایط بهینه بررسی شد.

نتایج در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. مقدار درصد حذف به‌دست آمده، نشانگر توانایی مناسب جاذب استفاده شده در حذف فسفات از نمونه‌های حقیقی است.

سرعت‌های بیشتر احتمال قرار گرفتن فسفات کلسیم در خلل و فرج جاذب کم می‌شود.

ایزوترم‌ها معمولاً نشان‌دهنده ارتباط بین فسفات جذب‌شده در دمای ثابت به ازای جرم جاذب در حالت تعادل است. همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۱ مشاهده می‌شود مدل فروندلیچ بهتر از مدل‌های دیگر ($R^2 = 0.94$) با فرایند حذف فسفات با جاذب پودر اسکلت داخلی سپیا برازش دارد، که نشان می‌دهد سایت‌های جذب سطح جاذب، ناهمگن هستند.

ایزوترم فروندلیچ بر پایه جذب شیمیایی روی یک سطح غیریکنواخت به‌صورت چند لایه استوار است و مقدار جذب ماده جذب شده با افزایش در غلظت، بیشتر می‌شود. ثابت لانگمیر q_m به‌عنوان بیشینه ظرفیت جذب، متداول‌ترین پارامتر برای مقایسه جاذب‌ها با جاذب‌های دیگر برای یک آنالیت معین است. بیشترین ظرفیت جذب (q_m) برای جذب فسفات توسط این جاذب $68/0.2$ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد. مقایسه ظرفیت جذب پودر اسکلت داخلی با جاذب‌های دیگر گزارش شده در سایر پژوهش‌ها با در جدول ۳ ارائه شده است.

سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیک جذب یون‌ها روی سطح جاذب و پیدا کردن مدلی که اجازه برآورد مقدار جذب با زمان را بدهد، بررسی شد. با توجه به شکل ۶ و جدول ۲، مدل

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب فسفات اسکلت داخلی سپیا با سایر جاذب‌ها

Table 3. Comparison of adsorption capacity of *Sepia* with the other adsorbents for phosphate adsorption

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Zinc-Aluminium layered double hydroxides	2.72	(Iftekhar et al., 2018)
Carbonized sludge	4.23	(Zhang et al., 2018)
Fe ₃ O ₄ /ZrO ₂ /chitosan	26.5	(Jiang et al., 2013)
Calcined cobalt hydroxide	55.0	(Ogata et al., 2015)
La(III) hydroxides modified wheat straw	67.1	(Qiu et al., 2017)
Magnetite modified with polyacrylamide	28.95	(Lin et al., 2013)
NH ₂ -Al/SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	>40	(Chiou et al., 2015)
Biopolymer based activated carbon and resin	65.3	(Xu et al., 2015)
Lanthanum-impregnated zeolite	21.2	(He et al., 2016)
Mesoporus sphere iron/aluminum	61.5	(Sousa et al., 2012)
<i>Sepia</i> endoskeleton powder	68.02	Present work



۴- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش کارایی مناسب پودر اسکلت داخلی سپیا به‌عنوان جاذب طبیعی، سالم، دوستدار طبیعت و ارزان قیمت برای حذف فسفات از محلول‌های آبی و نمونه‌های حقیقی حاوی این یون را اثبات کرد.

۵- قدردانی

این پژوهش از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد آقای مهدی سقا کهواز از واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد خوزستان استخراج شده است. نویسندگان پژوهش از همکاری تمام افراد مؤثر در انجام این کار پژوهشی قدردانی می‌کنند.

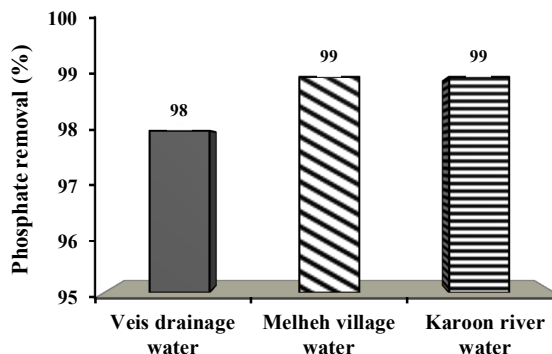


Fig. 8. Efficiency of phosphate removal by *Sepia* adsorbent powder from real samples in optimal conditions

شکل ۸- کارایی حذف فسفات توسط پودر جاذب سپیا از نمونه‌های حقیقی در شرایط بهینه

References

- Akar, S. T., Tosun, I., Ozcan, A. & Gedikbey, T. 2010. Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore-KCl mixture in environmental cleanup. *Desalination*, 260, 107-113.
- Almeelbi, T. & Bezbaruah, A. 2012. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron. *Nanotechnology for Sustainable Development*, 14, 197-210.
- Battistella E., Mele, S., Foltran, I., Giorgio Lesei, I., Roveri, N., Sabatino, P., et al. 2012. Cuttlefish bone scaffold for tissue engineering: a novel hydrothermal transformation, chemical-physical, and biological characterization. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, 10(2), 99-106.
- Almeelbi, T. & Bezbaruah, A. 2012. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 900.
- Ben Nasr, A., Walha, K., Charcosset, C. & Ben Amar, R. 2011. Removal of fluoride ions using cuttlefish bones. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132, 57-62.
- Berkessa, Y. W., Mereta, S. T. & Feyisa, F. F. 2019. Simultaneous removal of nitrate and phosphate from wastewater using solid waste from factory. *Applied Water Science*, 9(2), 28.
- Banu, H., T., Karthikeyan, P. & Meenakshi, S. 2018. Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 284-293.
- Chen, X., Kong, H., Wu, D., Wang, X. & Lin, Y. 2009. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 575-580.
- Chiou, C. S., Lin, Y. F., Chen, H. W., Chang, C. C. & Chang, S. H. 2015. Adsorption of phosphate in aqueous solution by magnetite modified with diethylenetriamine. *Journal of Nanosci Nanotechnol*, 15(4), 2850-2857.
- Ding, H., Zhao, Y., Duan, Q., Wang, J., Zhang, K., Ding, G., et al. 2017. Efficient removal of phosphate from aqueous solution using novel magnetic nanocomposites with Fe₃O₄ @SiO₂ core and mesoporous CeO₂ shell. *Journal of Rare Earths*, 35, 984-994.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q. & Wang, L. 2016. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. *Chemosphere*, 164, 387-395.



- Hong, X., Zhu, E., Ye, Z., Hui, K. S. & Hui, K. N. 2019. Enhanced phosphate removal under an electric field via multiple mechanisms on MgAl-LDHs/AC composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 836, 16-23.
- Iftekhhar, S., Kucuk, M. E., Srivastava, V., Repo, E. & Sillanpaa, M. 2018. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere*, 209, 470-479.
- Ivankovic H., Ferrer, G. G., Tkalcec E., Orlic, S. & Ivankovic, M. 2009. Preparation of highly porous hydroxyapatite from cuttlefish bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(5), 1039-1046.
- Jia, Z., Hao, S. & Lu, X. 2018. Exfoliated Mg-Al-Fe layered double hydroxides/polyether sulfone mixed matrix membranes for adsorption of phosphate and fluoride from aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences, China*, 70, 63-73.
- Jiang, H., Chen, P., Luo, S., Tu, X., Cao, Q. & Shu, M. 2013. Synthesis of novel nanocomposite Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science*, 284, 942-949.
- Jung, K. W., Hwang, M. J., Ahn, K. H. & Ok, Y. S. 2015. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 3363-3372.
- Katz, I. & Dosoretz, C. G. 2008. Desalination of domestic wastewater effluents: phosphate removal as pretreatment. *Desalination*, 222(1), 230-242.
- Khedri, N., Ramezani, Z. & Rahbar, N. 2016. Fast, green and effective chromium bio-speciation using *Sepia pharaonis* endoskeleton nano-powder. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 2475-2484.
- Li, Y., He, X., Hu, H., Zhang, T., Qu, J. & Zhang, Q. 2018. Enhanced phosphate removal from wastewater by using in situ generated fresh trivalent Fe composition through the interaction of Fe(II) on CaCO₃. *Journal of Environmental Management*, 221, 38-44.
- Li, Y. Z., Pan, H., Xu, J., Fan, X. W., Song, X. C., Zhang, Q., et al. 2010. Characterization of metal removal by os sepiae of *Sepiella maindroni* Rochebrune from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 266-75.
- Lin, Y. F., Chen, H. W., Chen, Y. C. & Chiou, C. S. 2013. Application of magnetite modified with polyacrylamide to adsorb phosphate in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 45-51.
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L. & Zhou, Q. 2011. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 490-6.
- Mezener, N. Y. & Bensmaili, A. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
- Mitrogiannis D, Psychoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V. J., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., et al. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, 320, 510-22.
- Monclus, H., Sipma, J., Ferrero, G., Rodriguez-Roda, I. & Comas, J. 2010. Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. *Bioresource Technology*, 101(11), 3984-91.
- Namasivayam, C., Sakoda, A. & Suzuki, M. 2005. Removal of phosphate by adsorption onto oyster shell powder? kinetic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 356-358.
- Ogata, F., Imai, D., Toda, M., Otani, M. & Kawasaki, N. 2015. Adsorption of phosphate ion in aqueous solutions by calcined cobalt hydroxide at different temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1570-1577.



- Omidinasab, M., Rahbar, N., Ahmadi, M., Kakavandi, B., Ghanbari, F., Kyzas, G. Z., et al. 2018. Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(34), 34262-34276.
- Onar A. N., Balkaya, N. & Akyüz, T. 1996. Phosphate removal by adsorption. *Environmental Technology*, 17(2), 207-213.
- Qiu, H., Liang, C., Yu, J., Zhang, Q., Song, M. & Chen, F. 2017. Preferable phosphate sequestration by nano-La(III) (hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 315, 345-354.
- Rahbar, N., Yazdanpanah, H., Ramezani, Z., Shushizadeh, M. R., Enayat, M. & Mansourzadeh, M. 2018. Comparative and competitive adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) onto *Sepia pharaonis* endoskeleton biomass from aqueous solutions. *Water and Environment Journal*, 32(2), 209-216.
- Rahbar, N., Jahangiri, A., Boumi, S. & Khodayar, M. J. 2014. Mercury removal from aqueous solutions with chitosan-coated magnetite nanoparticles optimized using the Box-Behnken design. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*, 9(2), e15913.
- Saha, B., Griffin, L. & Blunden, H. 2010. Adsorptive separation of phosphate oxyanion from aqueous solution using an inorganic adsorbent. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(4), 341-7.
- Sellner, B. M., Hua, G. & Ahiablame, L. M. 2019. Fixed bed column evaluation of phosphate adsorption and recovery from aqueous solutions using recycled steel byproducts. *Journal of Environmental Management*, 233, 595-602.
- Shushizadeh, M. R., Pour, E. M., Zare, A. & Lashkari, Z. 2015. Persian gulf β -chitin extraction from *sepia pharaonis* sp. cuttlebone and preparation of its derivatives. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 6, 133-142.
- Sousa, A. F. D., Braga, T. P., Gomes, E. C. C., Valentini, A. & Longhinotti, E. 2012. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. *Chemical Engineering Journal*, 210, 143-149.
- Ure, D., Awada, A., Frowley, N., Munk, N., Stanger, A. & Mutus, B. 2019. Greenhouse tomato plant roots/carboxymethyl cellulose method for the efficient removal and recovery of inorganic phosphate from agricultural wastewater. *Journal of Environmental Management*, 233, 258-263.
- Vieira, B., Coelho, L. H. G. & De Jesus, T. A. 2019. Phosphate sorption in shellfish shell (*venerupis pulestra*) substrates: development of green and low-cost technology for tertiary treatment of effluents. *Journal of Environmental Engineering*, 145, 0401-8137.
- Wang, W. Y., Yue, Q. Y., Xu, X., Gao, B. Y., Zhang, J., Li, Q., et al. 2010. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal. *Chemical Engineering Journal*, 157, 161-167.
- Wang, W., Ma, C., Zhang, Y., Yang, S., Shao, Y. & Wang, X. 2016. Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals. *Journal of Environment Sciences, China*, 45, 191-9.
- Xu, X., Song, W., Huang, D., Gao, B., Sun, Y., Yue, Q., et al. 2015. Performance of novel biopolymer-based activated carbon and resin on phosphate elimination from stream. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 476, 68-75.
- Zarrabi, M., Noori, S. 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*, 244, 239-248. (In Persian)
- Zhang, L., Liu, J. & Guo, X. 2018. Investigation on mechanism of phosphate removal on carbonized sludge adsorbent. *Journal of Environmental Sciences, China*, 64, 335-344.

