

The Survey on Adsorption of *Bisphenol A* by Modified Azolla from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm and Kinetics Study

Zazouli MA¹, Balarak D*²

1. Associate Professor, Department of Environmental Health, School of Health, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran.

2. Lecturer, Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

* *Corresponding Author.* Tel: +985433425715 Fax: +985433425737 E-mail: dbalarak2@gmail.com

Received: May 21, 2014 Accepted: Jan 5, 2016

ABSTRACT

Background & objectives: Bisphenol A is as environmental and toxic pollutant that releases from industries and at low concentration can be dangerous. Therefore, the aim of this study is the investigation of bisphenol A adsorption by modified azolla.

Methods: This study was conducted in laboratory scale. The prepared Biomass Azolla was crushed and pulverized by standard ASTM sieves with range of 10-18 mesh. The effects of various parameters on adsorbents performance were investigated. The isotherms and kinetics models were used to describe the adsorption data. The chemical composition and solid structure of biomass Azolla were analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). Measurement of the surface area was carried out by N₂ gas via BET isotherm and Belsorb software. The concentration of Bisphenol A was measured by HPLC.

Results: Predominant Chemical composition of Biomass is C and O with 34 m²/g surface area. The maximum Bisphenol A removal was observed in pH =3, biomass dose of 12 g/L and contact time of 90 min. The Bisphenol removal percentage decreased from 98 to 44 at 90 min when the concentration of Bisphenol was increased from 10 mg/L to 100 mg/L. The Langmuir and pseudo- second order model provided the best fit for the experimental data. The maximum adsorption capacity was calculated to be 9.6 mg/g.

Conclusion: The result of present work shows that the Azolla can be used as an effective and better adsorbent for removing of phenolic compound from industrial waste water.

Keywords: Azolla; Bisphenol A; Adsorption kinetic; Adsorption Isotherm.

بررسی جذب بیس فنل A توسط گیاه آزولا اصلاح شده از محلول‌های آبی: بررسی ایزوترم و سینتیک‌های جذب

محمد علی ززولی^۱، داود بلارک^{۲*}

۱. دانشیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

۲. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط- مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۵۴ ۳۳۴۲۵۷۱۵ فکس: ۰۵۴ ۳۳۴۲۵۷۳۷ ایمیل: dbalarak2@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: بیس فنل A یک آلاینده سمی زیست-محیطی ناشی از صنایع است و حتی در غلظت‌های پایین نیز می‌تواند خطرناک باشد، بنابراین هدف از این تحقیق بررسی جذب بیس فنل توسط گیاه آزولا اصلاح شده بود.

روش کار: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. دانه‌بندی بیومس آزولا با استفاده از ال‌ک‌های استاندارد ASTM با اندازه‌های ۱۰ تا ۱۸ مش انجام گرفت. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد جذب بررسی، ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب تعیین شد. جهت تعیین مشخصات ساختاری بیومس از میکروسکوپ الکترونی روییسی (SEM) و تعیین سطح ویژه آن از تکنیک ایزوترم BET استفاده شد. غلظت بیس فنل A در نمونه‌های مختلف با استفاده از HPLC اندازه گیری شد.

یافته‌ها: آزمون تعیین مشخصات جذب نشان داد که بیومس مورد استفاده عمدتاً از کربن و اکسیژن تشکیل شده و سطح ویژه آن $34 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. حداکثر جذب بیس فنل A در pH برابر با ۳ و دز جذب ۱۲ گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه بدست آمد. با افزایش غلظت بیس فنل A از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف بیس فنل در زمان تماس ۹۰ دقیقه از حدود ۹۸ درصد به ۴۴ درصد کاهش یافت. نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سینتیک شبه درجه ۲ نشان داد و حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل لانگمیر $9/6 \text{ mg/g}$ حاصل شد.

نتیجه گیری: به طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه مشخص ساخت که از بیومس آزولا می‌توان به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت برای حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب صنایع استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: گیاه آزولا، بیس فنل A، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۵

دریافت: ۹۳/۲/۳۱

مقدمه

طیف وسیعی از فاضلاب‌های صنعتی حاوی ترکیبات فنلی در حال حاضر به محیط زیست وارد می‌شوند (۱،۲). بیس فنل A یا ۲-۲ بیس پروپان (۴) هیدروکسی فنیل) به عنوان یک آلاینده سمی و زیست محیطی مطرح می‌باشد و در فاضلاب صنایع شیمیایی، پلاستیک، نفت و پتروشیمی وجود دارد (۳،۴). برخی از عوارض در معرض قرارگیری با بیس فنل A، کاهش اسپرم، سرطان پستان، سرطان پروستات، کاهش باروری و اختلال هورمونی

می‌باشد (۵،۶). افزایش استفاده از محصولات ساخته شده از بیس فنل A احتمال آلودگی محیط زیست را افزایش داده است (۷،۸). بیس فنل A به طور گسترده‌ای برای تولید اپوکسی رزین و پلاستیک پلی کربنات (PC)، که در بسیاری از کارخانجات مواد غذایی برای بسته‌بندی استفاده می‌شود، کاربرد دارد (۹). بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A سالانه در جهان تولید می‌شود که حدود ۵۰۰ میلیون تن آن در اروپا می‌باشد (۱۰،۱۱). در تحقیقات نشان داده شده که بیس فنل A در دامنه ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم

بشدت برای ماهی، جلبک و بی‌مهره‌گان سمی می‌باشد (۱۲). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا سطح اثرات قابل مشاهده برای بیس فنل A را ۵۰ میکروگرم به ازای کیلوگرم در روز تعیین نموده است (۱۳). استاندارد تعیین شده برای بیس فنل A در آب‌های سطحی حدود ۱ تا ۱۵ میکروگرم در میلی‌لیتر عنوان شده است (۱۰۱۴). با توجه به موارد بالا، حذف این ترکیب و کاهش بیس فنل A از محیط آبی ضروری است. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی نظیر جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی و کاهش بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی این ترکیب وجود دارد (۱۵، ۱۶) که غالب این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها می‌باشند (۱۷، ۱۸). فرآیند جذب سطحی نیز یکی از معمولترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. معمولاً فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد که دارای ظرفیت و سطح جذب بالا می‌باشد، ولی گران قیمت بوده و برای کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص می‌باشد (۱۹، ۲۰). استفاده از گیاهان به عنوان جاذب برای جذب آلاینده‌ها بخاطر داشتن دو اولویت در سال‌های اخیر نسبت به جاذب‌های دیگر در اولویت قرار گرفته است؛ اولاً اینکه آلاینده را از محیط زیست حذف کرده و ثانیاً باعث مصرف پسماندهای گیاهی می‌شود که هر سال محیط زیست هزینه هنگفتی را برای جمع‌آوری و حمل و نقل آنها پرداخت می‌کند. به همین جهت در سال‌های اخیر استفاده از بیومس عدسک آبی، آزولا، کاه برنج و گندم، گیاه کانولا، گیاه تلخه و... برای حذف آلاینده‌هایی مثل فلزات سنگین، رنگ، و ترکیبات فنلی رو به افزایش بوده است که نتایج بسیار خوبی بدست آمده است (۲۱-۲۳). در این

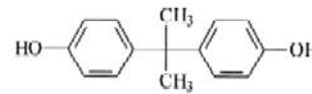
مورد استفاده از گیاه آزولا برای حذف فنل، ۲- کلروفنل، ۴- کلروفنل، ۲-۴-۶ تری کلروفنل، استفاده از گیاه کلزا (کانولا) برای جذب رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط ززولی و همکاران نشان داد که این گیاهان قادر هستند ۹۹ درصد آلاینده‌ها را از محلول‌های آبی جذب کنند (۲۷-۲۴) که برابر با جذب ترکیبات توسط کربن فعال و گل قرمز و بنتونیت و... می‌باشد (۳۰-۲۸)، اما این گیاهان به علت فراوانی بالا، بدون هزینه، برای برطرف کردن مشکلات زیست محیطی ناشی از پسماند گیاهی جایگزین مناسبی برای جاذب‌های معدنی می‌باشند. وجود ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین، سیلیکا و جایگاه‌های سطحی مناسب در پسماندهای گیاهی آن را به یک جاذب مؤثر در جذب ترکیبات آلی از محلول آبی تبدیل نموده است (۳۱، ۳۲). گیاه آزولا یک سرخس آبزی شناور است که به سرعت در آب‌های راکد و برکه‌ها رشد می‌کند و سطح آب را می‌پوشاند (۳۳، ۲۲). بنابراین برای آبریان یک خطر محسوب می‌شود (جلوگیری از ورود اکسیژن) و در تالاب‌های انزلی به دنبال راه حلی برای از بین بردن این گیاه می‌باشند. از آنجاییکه هیچ نوع مطالعه‌ای در داخل و خارج از کشور در مورد حذف بیس فنل A توسط گیاه آزولا صورت نگرفته بود و با توجه به فراوانی گیاه آزولا و مشکل زیست محیطی آن در کشور، اهداف اصلی این تحقیق بررسی اثر زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه بیس فنل A و دز جاذب بر روی کارایی حذف بیس فنل A و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سینتیکی بود.

روش کار

مواد مورد استفاده

بیس فنل A، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شد. برخی از خصوصیات بیس فنل A در جدول ۱ آمده است. بیس فنل A خریداری شده دارای درجه خلوص ۹۹٪ بود.

جدول ۱. برخی از خواص فیزیکی، شیمیایی و سمیت بیس فنل A (۴)



ساختار شیمیایی

وزن مولکولی	۲۲۸/۲۷ گرم بر مول
حلالیت در آب	۱۲۰ میلی گرم در لیتر
سمیت بر روی ماهی (EC/LC ₅₀)	۴/۶-۴/۷ میلی گرم در لیتر

آماده سازی جاذب

ابتدا گیاه آزولا از مزارع برنج شهر ساری تهیه و در آزمایشگاه شسته و مواد زائد همراه گیاه جداسازی شد. بعد از آن در مقابل نورخورشید به مدت پنج روز گذاشته شده و با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برای مدت ۵ ساعت بیومس خشک شده فعال سازی گردید. برای از بین بردن اسید با آب مقطر دوبار تقطیر سه بار شسته شده و دوباره در مقابل آفتاب خشک شد. بیومس حاصله در هاون آسیاب و با استفاده از الک ۱۸-۱۰ مش دانه بندی و آماده برای استفاده گردید. در نهایت بیومس حاصله تا زمان انجام آزمایشات در دسیکاتور نگهداری شد (۳۴).

مشخصات جاذب

سطح ویژه و حجم تخلخل جاذب با کمک آزمایش BET^۱ با دستگاه Gemini2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی تعیین شد. خصوصیات ظاهری بیومس آزولا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مجهز به آنالیز پراکنش اشعه ایکس (EDX) مدل Philips مشخص گردید. طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از بیومس اصلاح شده و خام با استفاده از دستگاه (420, Jasco, Japan) در گستره طول موجی ۴۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰۰

گرفته شده تا درک کلی نسبت به ساختار شیمیایی بیومس حاصل شود.

آزمایشات pH_{pzc}

یکی از مهمترین ویژگی های هر جاذب (PZC)^۲ pH_{pzc} می باشد که در این آزمایش تعیین شد (نمودار ۲). برای تعیین pH_{pzc} از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از آزولای اصلاح شده در هر کدام از ارلن ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن ها بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن ها بعد از عبور از صافی قرائت گردید (۳).

آزمایشات واجذب

برای انجام آزمایشات مربوط به این قسمت، ظروفی را که در آزمایشات مربوط به جذب استفاده شد و حاوی جاذب در تماس با محلول های بیس فنل A بود، با استفاده از صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر شده و بیومس روی فیلتر با آب مقطر شسته و در ظروف ۲۵۰ میلی در تماس با اسید هیدروکلریک ۰/۵ مولار و آب مقطر قرار داده شد. نمونه آماده شده بر روی شیکر به مدت ۹۰ دقیقه که زمان تماس بهینه بود، قرار گرفته و سپس نمونه مورد نظر دوباره فیلتر شده و با استفاده از دستگاه HPLC میزان بیس فنل A نمونه قرائت گردید. نسبت واجذب از فرمول زیر محاسبه شد (۳۳).

$$100 = \frac{\text{بیونمقدار بیس فنل A واجذبی}}{\text{بیس فنلیونمقدار A جذبی}} \times \text{درصد واجذب}$$

²Point of Zero Charge

¹Brunauer-Emmett-Teller

آزمایشات جذب

این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. آزمایشات بصورت ناپیوسته و با تغییر ۴ فاکتور زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۱۸۰، ۱۲۰، ۲۴۰) PH (۱۱-۳)، غلظت اولیه بیس فنل A (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰) و دز جذب (۲/۴، ۰/۶، ۱/۸، ۱/۴، ۱/۰، ۱/۴، ۱/۰، ۱/۴) و دز ۱۰۰ میلی لیتر) صورت گرفت. تمام متغیرها با توجه به مطالعات قبلی انتخاب گردید (۳۴). به منظور تعیین زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب، مقدار ۱۲ گرم جذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر با ۳ مخلوط شد. سپس نمونه‌ها بر روی شیکر گذاشته شده و سرعت اختلاط ۱۸۰ دور در دقیقه تنظیم گردید و در زمان تماس‌های مختلف موردنظر، نمونه از روی شیکر برداشته شده و با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار بیس فنل A باقی مانده مورد سنجش قرار گرفت. به منظور تعیین اثر PH در عملکرد جذب مقدار ۱۲ گرم جذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول بیس فنل A با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر در مدت ۹۰ در pH مختلف بر روی شیکر قرار داده شد. جهت بررسی اثر غلظت اولیه بیس فنل A میزان دز جذب ۱۲ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در طی مدت ۹۰ دقیقه و در pH برابر با ۳ در تماس با محلول‌های مختلف رنگ قرار گرفت. تمام مراحل آزمایش حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج در دو مرحله انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد نظر در آزمایش با استفاده از روش بهینه‌سازی پارامترها بدست آمد و کل نمونه از جمع جبری تعداد آزمایشات بدست آمد که برای یک دور آزمایش برای جذب ۳۳ نمونه بدست آمد که با ۲ تکرار کل نمونه‌های انجام شده برای آزمایشات جذب ۶۶ نمونه بود. آزمایشات مربوط به pH_{pzc} به دلیل حساس بودن با ۴ بار تکرار انجام شد. همچنین تعداد ۱۶ نمونه نیز در زمان و

غلظت‌های مختلف برای آزمایشات واجذب انجام شد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده‌های بدست آمده سطح معنی‌داری و ضریب رگرسیون با نرم‌افزار SPSS-18 محاسبه شد.

روش آنالیز نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده از دستگاه HPLC (مدل kenaver ساخت کشور آلمان) با ستون C18 (قطر داخلی ۴/۶ و طول ۲۵۰ میلی‌متر) و فاز حامل استونیتریل و آب دو بار تقطیر با نسبت ۴۵ به ۵۵ استفاده گردید. زمان پیک جریان ۱۰ دقیقه و نرخ جریان حدود ۱ mL/min بود (۳۵). برای سنجش ابتدا منحنی کالیبراسیون، با ۱۰ غلظت مختلف از بیس فنل A رسم گردید که R^2 آن برابر با ۰/۹۹۸ بود.

معادلات ایزوترمی

چندین مدل مختلف برای تشریح داده‌های حاصل از آزمایشات جذب در نوشته‌های علمی وجود دارد که مهمترین آنها ایزوترم‌های جذب است. تحلیل ایزوترم جذب به منظور توسعه یک معادله به منظور نمایش دقیق نتایج جذب بسیار مهم است. در این مطالعه چهار مدل برای بیان ارتباط بین مقدار بیس فنل A جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول بکار رفته است. این چهار مدل ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر، تکمین و بت می‌باشند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در جدول ۲ آمده است. آزمایشات ایزوترمی در مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ میلی گرم در لیتر در PH برابر با ۳ و در دزهای مختلف جذب انجام گرفت. جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف از رابطه زیر استفاده شد.

$$R = \frac{(C - C_0) \times 1}{C}$$

$$q_e = \frac{(C - C_0) \times V}{M}$$

در این رابطه R راندمان، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم ماده جذب شونده به ازای هر گرم جذب، C_0 غلظت اولیه بیس فنل A بر حسب میلی گرم در

یافته ها

مشخصات ساختاری جاذب

آزولای مورد استفاده دارای سطح ویژه ۳۴ متر مربع در هر گرم و حجم کل تخلخل آن برابر با ۰/۱۶۸ سانتیمتر مکعب بر گرم بود. خصوصیات جاذب و درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس در جدول ۴ و ۵ آمده است و همانطور که مشاهده می گردد عنصر کربن، اکسیژن، کلسیم سه عنصر اصلی ساختار بیومس آزولا هستند. میکروگراف SEM بیومس تولیدی نیز در شکل ۱ آمده است و نشان دهنده این است که جاذب تهیه شده دارای تخلخل بسیار بالا و سطح ناهمگن بوده است. طیف FTIR بیومس اصلاح شده و خام در گستره طول موجی 4000 تا 400 cm^{-1} در شکل ۲ نشان داده شده است و نتایج نشان داد طیف 3430 تا 3410 cm^{-1} مربوط به نوار کششی گروه عاملی O-H می باشد که در این گروه عاملی پیوند هیدروژنی باند شده با ترکیبات پلی متریک مثل الکل ها و ترکیبات فنل، لیگنین، پکتین، اسید کربوکسیلیک بود. بنابراین این طول موج نشان دهنده گروه عاملی هیدروکسیل در فرایند جذب است. طیف $2928-2924$ cm^{-1} نوارهای مربوط به پیوند C-H که در ناحیه آلیفاتیکی قرار دارند را نشان می دهد. در طیف 1744 cm^{-1} گروه عاملی اسیدهای کربوکسیلیک مانند (-COOH) $COOCH_3$ که ممکن است باند شده با اسید کربوکسیلیک و استرهای دیگر باشد. طیف 1618 و 1422 به ترتیب کشش متقارن و غیرمتقارن پیوند $O=C$ و COO^- می باشد. طیف 1262 cm^{-1} گروه عاملی $O=C$ باند شده با فنل و اسید کربوکسیلیک می باشد. طیف 1025 cm^{-1} نوارهای مربوط به پیوند C-OH باند شده با ترکیبات الکل و اسید کربوکسیلیک است.

لیتر، C_e غلظت باقیمانده بیس فنل A در زمان t برحسب میلی گرم در لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم، V حجم نمونه برحسب لیتر می باشد (۳۶).

جدول ۲. معادلات ایزوترمی

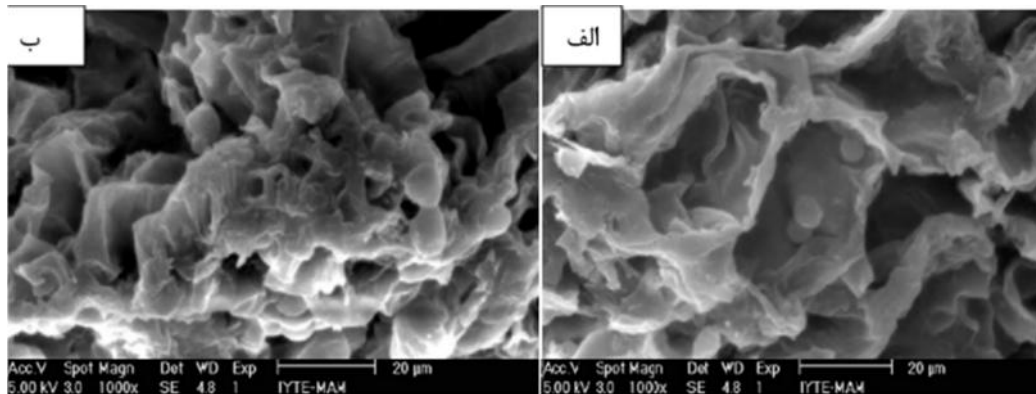
(۳۷)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm KL} + \frac{C_e}{qm}$	مدل لانگمیر
(۳۸)	$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{log} C_e + \text{log} K_F$	مدل فروندلیخ
(۳۹)	$q_e = B_1 \ln(k_i) + B_1 \ln c_e$	مدل تمکین
(۴۰)	$\frac{C_e}{(C_i - C_e)q} = \frac{1}{A(X_m)} + \frac{A-1}{AX_m}$	مدل بت

مطالعه سینتیک جذب

برای درک دینامیک جذب می توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در جدول ۲ چهار نوع سینتیک معمول که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند، ارائه شده است. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل سازی فرایند مفید است. آزمایشات سینتیکی در غلظت های ۵، ۱۰، ۲۰ میلی گرم در لیتر بیس فنل A در pH برابر با ۳، دز بیومس ۱۰ گرم در لیتر و در زمان تماس های مختلف انجام گرفت.

جدول ۳. معادلات سینتیکی مورد بررسی

(۴۱)	$\text{Log}(q_e - q) = \text{log} q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$	درجه اول کاذب
(۴۲)	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t t}$	شبه درجه دوم
(۴۳)	$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\quad) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Int}$	ایلوویج
(۳۳)	$q_t = k_{dif} t^{0.5} + c$	پخش بین ذره ای



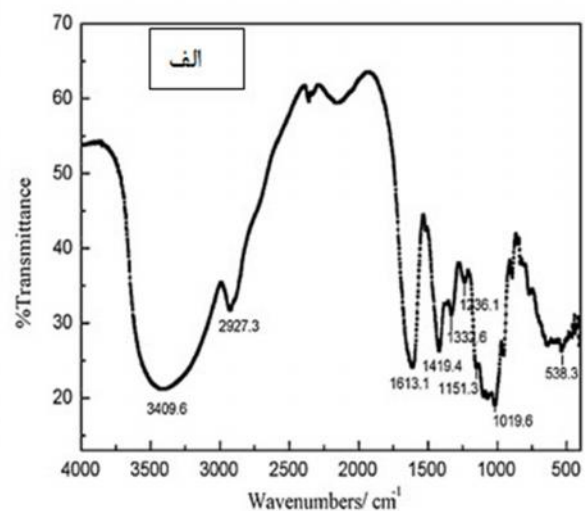
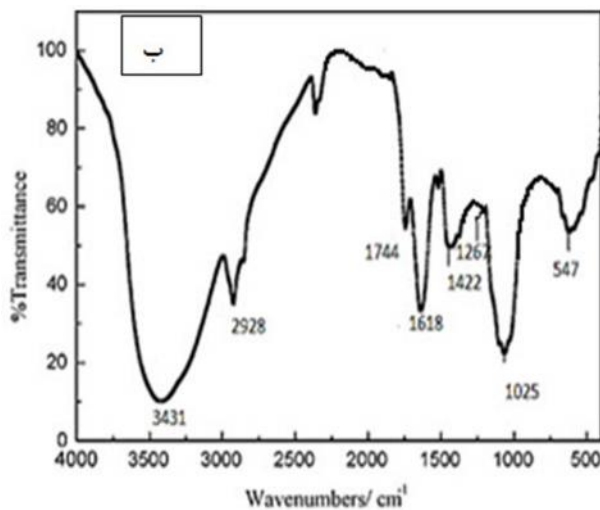
شکل ۱. عکس SEM از بیومس الف. قبل از استفاده، ب. بعد از استفاده

جدول ۴. خصوصیات بیومس

پارامتر	بیومس آزولا
سطح ویژه (m ² /g)	۳۴
سطح ویژه تک نقطه‌ای (m ² /g)	۳۶/۵
چگالی (g/cm ³)	۱/۱۴
رطوبت (%)	ناچیز
اندازه ذرات (mm)	۱/۱ - ۱/۶
حجم تخلخل (cm ³ /g)	۰/۱۶۸

جدول ۵. درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس

عناصر	% وزنی بیومس آزولا
کربن	۵۷/۵۸
اکسیژن	۳۵/۷
کلسیم	۴/۴
منیزیم	۱/۲
سدیم	۰/۱
پتاسیم	۰/۴۴
آلومینیوم	۰/۳۷
کلر	۰/۱۱



شکل ۲. عکس FTIR از بیومس، الف. بیومس خام، ب. بیومس اصلاح شده

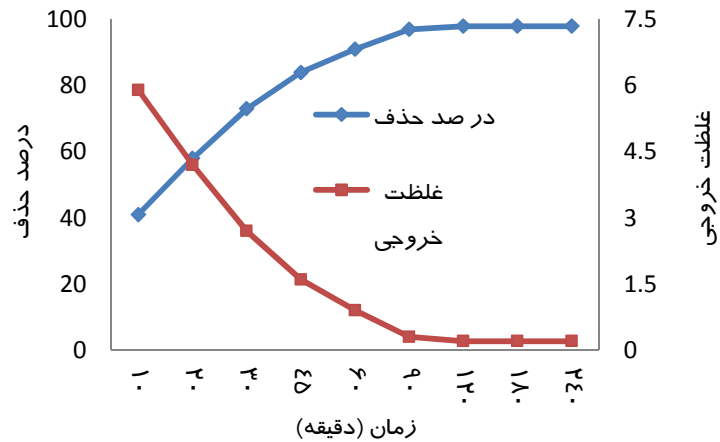
تأثیر زمان تماس

نتایج حاصل از مطالعه تأثیر زمان تماس بر میزان جذب در نمودار ۱ نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تماس، راندمان جذب بیس فنل A در محلول آبی افزایش

یافته و ۷۰ درصد جذب در طی ۳۰ دقیقه ابتدایی اتفاق افتاده و با افزایش مدت زمان تماس، سرعت جذب کاهش یافته است. کاهش شیب نمودار با افزایش زمان تماس نشان‌دهنده پیشرفت واکنش به سمت ایجاد تعادل و اشباع شدن جاذب بود که در

حذف را نشان می‌دهد.

زمان ۹۰ دقیقه بدست آمد. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنادار بودن افزایش زمان تماس با درصد

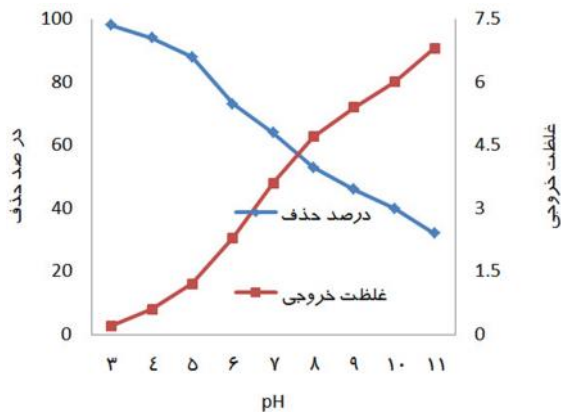


نمودار ۱. تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۱۲ گرم در لیتر، غلظت بیس فنل A ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۳)

همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود راندمان جذب در pH اسیدی بیشتر می‌باشد و با افزایش pH میزان حذف کاهش می‌یابد، بطوری که میزان جذب در pH برابر با ۳ و ۱۱ به ترتیب برابر با ۹۸ و ۳۲ درصد می‌باشد. بنابراین pH بهینه برای حذف بیس فنل A، ۳ می‌باشد.

تاثیر pH

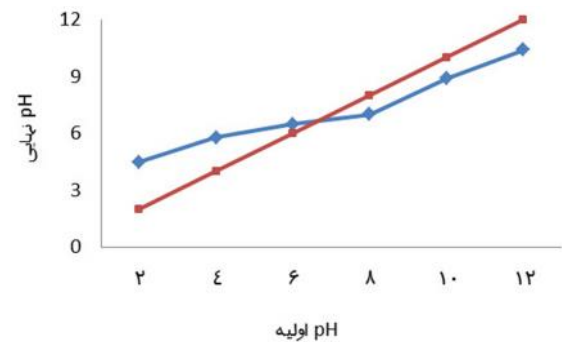
یکی از مهمترین ویژگی‌های جاذب pH_{pzc} می‌باشد که در این آزمایش برای بیومس آزولا ۶/۳ تعیین شد و در نمودار ۲ نشان داده شده است. خط آبی در نمودار ۱ نشان‌دهنده تغییرات pH می‌باشد و برای نشان دادن وضعیت تغییرات و بدست آوردن pH_{pzc} رسم شده است. نحوه رسم بدین صورت است که بعد از طی مراحل آزمایش pH_{pzc} که در بالا گرفته که خط قرمز است رسم می‌شود و نقطه تقاطع به عنوان pH_{pzc} می‌باشد که در این مطالعه برابر با این عدد ۶/۳ بدست آمد.



نمودار ۳. تاثیر pH بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۱۲ گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت بیس فنل A ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)

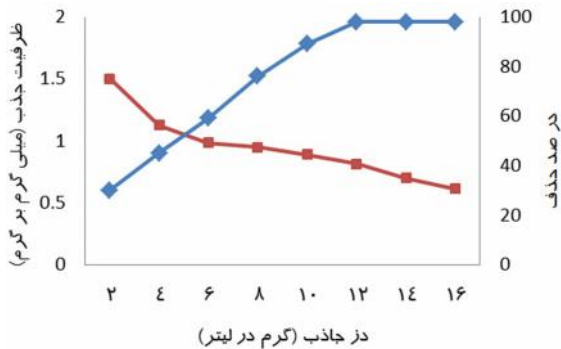
تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A

در نمودار ۴ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت میزان حذف



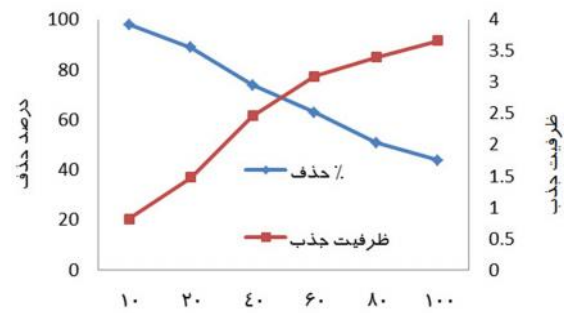
نمودار ۲. منحنی pH_{pzc} آزولا اصلاح شده

کرد، در حالی که راندمان حذف با افزایش دز جاذب از ۲ تا ۱۲ گرم در لیتر، از ۳۰ تا ۹۸ درصد افزایش یافت. البته در غلظت‌های بالای ۱۲ گرم در لیتر شیب حذف بیس فنل A بسیار کم و در حد تعادل بود.



نمودار ۵. تاثیر دز جاذب بر روی کارایی حذف (pH=۳)، غلظت بیس فنل ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه

کاهش می‌یابد، بطوریکه با افزایش غلظت بیس فنل A از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف از ۹۸ به ۴۴ درصد کاهش یافته است. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنادار بودن کاهش درصد حذف با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A را نشان می‌دهد.



نمودار ۴. تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A بر روی کارایی (pH=۳)، دز جاذب ۱۲ گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه

واجذب

نتایج حاصل از آزمایشات واجذب نشان داد که واجذب با اسید و آب مقطر می‌تواند در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۵۹ و ۳۴ درصد بیس فنل A جذب شده را واپس دهد. این بدان معنی است که ۱۹ و ۳۵ درصد بیس فنل A جذب شده را می‌توان دوباره به محلول برگرداند. نتایج حاصل از واجذب در جدول ۶ نشان داده شده است.

تاثیر دز جاذب

با توجه به شکل ۵ با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش پیدا کرد، به طوری که برای دز جاذب ۲ گرم در لیتر در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جذب در واحد جرم جاذب برابر با ۱/۵ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب بود و با افزایش دز جاذب تا مقدار تعادل (۱۲ گرم در لیتر) ظرفیت جذب تا ۰/۶۱ میلی گرم در گرم جاذب کاهش پیدا

جدول ۶. نتایج حاصل از آزمایشات واجذب

غلظت اولیه (میلی گرم در لیتر)	دز جاذب (گرم در ۱۰۰ سی سی)	حذف (%)	واجذب با آب مقطر (%)	واجذب با اسید (%)
۱۰	۰/۶	۵۹	۱۱	۲۲
۲۰	۱/۲	۹۸	۱۹	۳۵
۵۰	۰/۶	۴۴	۱۶	۳۱
	۱/۲	۹۱	۲۶	۴۸
	۰/۶	۳۷	۲۳	۴۰
	۱/۲	۶۸	۳۴	۵۹

می‌گردد بهترین ایزوترم برای جذب بیس فنل A، لانگمیر و بهترین سینتیک برای تعیین سرعت واکنش، سینتیک شبه درجه ۲ می‌باشد.

نتایج ایزوترم و سینتیک جذب

نتایج حاصل از ایزوترم و سینتیک‌های جذب در جدول ۷ و ۸ آمده است و همانطور که مشاهده

جدول ۷. پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

نوع ایزوترم	پارامتر ایزوترم	غلظت بیس فنل A (میلی گرم در لیتر)		
		۲۰	۱۰	۵
فروندلیج	n	۰/۷۹	۰/۷۳	۰/۶۷
	K_f	۱/۱۱	۱/۱۹	۱/۲۷
	R^2	۰/۹۴۶	۰/۹۶۹	۰/۹۸۴
لانگمیر	K_L	۰/۰۲۱	۰/۰۱۹	۰/۰۱۷
	R^2	۰/۹۹۱	۰/۹۹۴	۰/۹۹۸
	q_m	۹/۶	۵/۴	۲/۸
تکمین	A_T	۴/۶	۵/۱	۵/۴
	B_T	۲/۱۷	۳/۷۶	۴/۷۹
	R^2	۰/۹۷۴	۰/۹۸۲	۰/۹۸۷
بت	q_m	۱۰/۴	۶/۹	۳/۱
	K_B	۶/۶۹	۶/۷۴	۷/۲۱
	R^2	۰/۹۵۶	۰/۹۴۷	۰/۹۸۷

جدول ۸. پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	غلظت بیس فنل A (میلی گرم در لیتر)		
		۲۰	۱۰	۵
درجه اول	k_1	۰/۸	۰/۸۴	۰/۹
	q_e	۶/۷	۳/۸	۱/۹
	R^2	۰/۹۳۲	۰/۹۴۵	۰/۹۸۷
درجه دوم	k_2	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۷۱
	q_e	۷/۴	۴/۳	۲/۱
	H	۳/۲	۲/۷۸	۱/۴۵
ایلوویج	R^2	۰/۹۸	۰/۹۸۷	۰/۹۹۹
	k_{diff}	۷/۴	۵/۹	۳/۲۶
	C	۰/۱۴	۰/۱۹	۰/۲۷
پخش بین ذره ای	R^2	۰/۹۵۴	۰/۹۴۵	۰/۸۹۸
	k_{diff}	۱/۹۸	۱/۴	۰/۷۵
	C	۱۱/۴	۸/۵	۴/۱۷
	R^2	۰/۹۲	۰/۸۷۵	۰/۷۹۸

بحث

در این مطالعه کارآیی و پارامترهای بهینه در جذب بیس فنل A توسط گیاه آزولا مورد بررسی قرار گرفت. تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب، یکی از مهمترین نکات مورد توجه در فرآیند جذب است در این مطالعه نتایج بررسی اجزای موجود در ساختار بیومس آزولا نشان داد که ترکیب غالب در

ساختار این جاذب، کربن و اکسیژن می‌باشند و نتایج آزمایش SEM بیانگر آن بود که ذرات بیومس آزولا دارای ساختار غیرمتبلور بوده و دارای خلل و فرج و سطوح مناسب برای جذب است و با مطالعه صورت گرفته درباره بیومس آزولا کاملاً مطابقت دارد (۳۴). مطالعات FTIR نشان داد که سطح بیومس آزولا دارای گروه‌های عاملی متفاوتی مانند آمین،

دارای سطح تماس بالاتری نسبت به این جاذب می‌باشند که در مطالعات ۲۸ مترمربع به ازای هر گرم عنوان شده است (۳). بنابراین نه تنها از جاذب‌های گیاهی سطح جذب بیشتر یا برابری دارد، بلکه دارای رقابت خوبی از نظر جذب با جاذب‌های معدنی می‌باشد.

با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یافت، ولی بعد از ۹۰ دقیقه تقریباً به تعادل می‌رسید که زمان تماس بهینه نامیده می‌شود و با مطالعه دکتر محوی درباره حذف فنل با زائدات کشاورزی که زمان تعادل در ۳ ساعت بدست آمده، متفاوت بود. همچنین با مطالعه قدیر^۱ و همکاران که با کربن فعال انجام شده و زمان تعادل در ۱۵ دقیقه حاصل شده بود، متفاوت بود (۲۰، ۴۵). این نتایج نشان می‌دهد که جذب بیس فنل A بر روی بیومس آرزولا فرایند نسبتاً کندی نسبت به جاذب کربن فعال می‌باشد که زمان تماس بهینه زیر ۳۰ دقیقه دارند، که احتمالاً به ماهیت ساختاری بیومس بستگی دارد که در مکانیسم جذب آلاینده بسیار موثر است. جاذب کربن فعال دارای سطح تماس بسیار بالایی نسبت به جاذب‌های دیگر می‌باشد و هر چقدر سطح تماس بالاتر باشد زمان جذب کمتر خواهد بود (۴۴). همچنین جاذب‌هایی که زمان تماس بالایی دارند، جذب بیشتر در خلل و فرج داخلی جاذب صورت می‌گیرد و در آزمایش واجذب مقدار کمتری از آلاینده جذب شده از بیومس به درون محلول کشیده می‌شود (۳۳). جذب از طریق خلل و فرج نیز در آزمایش واجذب ثابت شده است. چون در زمان بهینه، واجذب نیز نتوانست محلول بیس فنل A جذب شده را به طور کامل از بیومس واجذب کند و ۵۰ درصد بیس فنل A جذب شده در بیومس و خلل و فرج داخلی آن باقی ماند، در حالیکه اگر جذب بیشتر بصورت سطحی انجام می‌گرفت، مقدار بیشتری آلاینده جذب شده، از طریق واجذب به محلول برگردانده می‌شد. در

هیدروکسیل و گروه‌های کربونیل و... می‌باشد که تحت تاثیر pH محیط قرار می‌گیرند. طیف^۱ cm^{-1} ۳۴۱۰ تا ۳۴۳۰ مربوط به نوار کششی گروه عاملی OH می‌باشد که در این گروه عاملی پیوند هیدروژنی باند شده با ترکیبات پلی‌متریک مثل الکل‌ها و ترکیبات فنل، لیگنین، پکتین، اسید کربوکسیلیک می‌باشد؛ بنابراین این طول موج نشان‌دهنده گروه عاملی هیدروکسیل در فرایند جذب می‌باشد (۲۳، ۳۱). همان‌گونه که پیشتر ذکر شد، سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین‌کننده توانایی جذب ماده جاذب می‌باشد، چرا که هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، به همان اندازه سطح تماس جاذب برای جذب آلاینده بیشتر بوده و در مدت زمان کوتاهی می‌تواند آلاینده را جذب کند (۳). بیشترین مقدار سطح جذب برای کربن فعال می‌باشد، ولی استفاده از این جاذب به علت هزینه بالای آن مقرون به صرفه نمی‌باشد (۴۴). سطح ویژه آرزولا مورد استفاده ۳۴ مترمربع به ازای هر گرم بوده و نشان‌دهنده این بود که جاذب از سطح ویژه و سطح تماس خوبی برخوردار بود. مقایسه سطح تماس این جاذب با جاذب‌های گیاهی دیگر نشان می‌دهد که نسبت به جاذب به وجود آمده از پوسته بادام و گردو دارای سطح بیشتری می‌باشد، بطوری که سطح ویژه این جاذب‌ها به ترتیب برابر با ۱۴، ۶ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد (۴۴). مقایسه سطح جذب آرزولا با جاذب‌های گیاهی مثل عدسک نیز نشان‌دهنده سطح تماس بالاتر جاذب آرزولا می‌باشد (۲۶). در مطالعات بلارک و همکاران با استفاده از جاذب آرزولا برای جذب رنگ در بهترین شرایط میزان جذب ۹۹ درصد بدست آمده است و جاذب آرزولا دارای سطح تماس ۳۴ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد و سطح ویژه جاذب عدسک نیز ۳۰ مترمربع به ازای هر گرم ذکر شده است (۲۲، ۳۳). همچنین مقایسه سطح ویژه این جاذب طبیعی با جاذب‌های معدنی مثل گل قرمز نشان می‌دهد که

¹Qadeer

نظر می‌رسد با افزایش غلظت بیس فنل A ظرفیت جذب جاذب بالا می‌رود که این امر ممکن است در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب باشد. این پدیده به این دلیل است که سطح بیومس آزولا دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده می‌باشد که با افزایش غلظت بیس فنل A، نسبت سطح در دسترس به تعداد مول آلاینده‌ای که باید جذب شوند کمتر می‌گردد. این نتایج نیز در مطالعه روزیک و همکاران تحت عنوان جذب فنل توسط جاذب پامیس تایید شده است و با افزایش غلظت فنل میزان جذب آن کاهش می‌یابد و علت کاهش جذب آن، به کاهش نسبت سطح جاذب به مول آلاینده قابل جذب گزارش شده است (۳۰).

با افزایش دز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافته و راندمان حذف افزایش یافته است. دلیل افزایش راندمان حذف با افزایش دز جاذب، بیشتر شدن محل‌های در دسترس جاذب برای بیس فنل A موجود در محلول می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب، محل‌های بیشتری در اختیار بیس فنل A قرار گرفته و بنابراین مقدار بیس فنل A بیشتری جذب می‌شود، اما با افزایش مقدار جاذب، نسبت ماده جذب شونده به ماده جاذب کاهش پیدا می‌کند، چرا که در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت ولی مقدار جاذب افزایش می‌یابد و همین امر سبب کاهش ظرفیت جذب بیس فنل با افزایش مقدار بیومس آزولا شده است که با مطالعات انجام شده در زمینه جذب توسط جاذب‌های گیاهی کاملاً همخوانی دارد. بطوری که در مطالعه‌ای که برای جذب رنگ توسط کاه برنج انجام شده است، نتایج نشان می‌دهد با افزایش دز جاذب میزان جذب تا ۸ گرم در لیتر افزایش پیدا می‌کند، بعد از این مقدار میزان جذب ثابت می‌شود. این نتایج برای مطالعات تحت عناوین حذف فنل و ۲-۴-۶ تری کلروفنل توسط گیاه آزولا نیز تایید شده است (۲۷، ۲۴، ۲۳). همچنین با مطالعه خسروی و همکاران تحت عنوان جذب فنل توسط

مطالعاتی که با استفاده از جاذب آزولا برای جذب فنل و ۲-۴-۶ تری کلروفنل انجام شده است، زمان تماس بهینه ۹۰ دقیقه ذکر شده است (۲۷، ۳۴) و زمان تماس بهینه برای جذب ۴-کلروفنل، ۷۵ دقیقه می‌باشد که با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۲۴). همانطور که در نتایج آمده است با افزایش pH میزان جذب کاهش می‌یافت، علت این پدیده به ساختار آنیونی بیس فنل و pH_{zpc} گیاه آزولا اصلاح شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که pH_{zpc} گیاه آزولا برابر با ۶/۳ می‌باشد و در pH بالاتر از pH_{zpc} ، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی می‌باشد و با توجه به اینکه بار سطحی بیس فنل A در pH بالاتر از ۶/۳، منفی می‌باشد (۳)، بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد (۳۴). یکی از مهمترین پارامترهای اثرگذار بر فرآیند جذب بیس فنل، PH محیط است که به دلیل تاثیر بار الکتریکی جاذب و ماده جذب شونده در pH‌های مختلف می‌باشد. در pH های پایین بار جاذب‌ها مثبت بوده و یک تبادل الکترون در بین جاذب و حلقه آروماتیک بیس فنل A در این pH رخ می‌دهد. در pH بسیار پایین یون‌های هیدروژن اطراف جاذب را احاطه کرده و سبب افزایش نیروی جذب بین جاذب و بیس فنل A می‌گردند. اما با افزایش pH این نیروی جذب کمتری در بین جاذب و جذب شونده کمتر شده و به همین نسبت ظرفیت جذب نیز کاهش می‌یابد (۱۱). در pH های بالا یونیزاسیون بیس فنل A اتفاق افتاده و سبب افزایش OH^- در محیط می‌شود و از طرفی بار جاذب نیز منفی بوده که این امر سبب افزایش نیروی دافعه بین جاذب و بیس فنل A می‌گردد (۳).

بر اساس نتایج مربوط به تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A در نمودار ۴ مشاهده گردید که با افزایش غلظت بیس فنل A میزان کارایی جذب کاهش می‌یابد که به

بیومس آزولا در تمام غلظت‌ها بین صفر و یک قرار داشت و نتایج حاصل از ایزوترم فروندلیخ که نشان‌دهنده جذب ناهمگن می‌باشد را تایید می‌کند (۳۴). با توجه به ضرایب سینتیکی، داده‌های بدست آمده بیشتر از سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کنند و بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش می‌باشد که نشان‌دهنده جذب سریع بیس فنل A می‌باشد و با مطالعات که با استفاده از بیومس آزولا برای جذب ترکیبات آلی انجام گرفته است کاملاً مطابقت دارد (۲۷، ۳۱، ۴۸).

نتیجه‌گیری

نتایج داده‌های این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش دز جاذب و زمان تماس میزان جذب بیس فنل A افزایش می‌یابد. همچنین اگرچه با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A، میزان جذب آلاینده بر روی واحد جرم جاذب افزایش پیدا کرد، اما به طور کلی میزان درصد حذف آن کاهش یافت. با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرایند جذب از ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده گیاه آزولا می‌تواند یک جاذب موثر و ارزان و در دسترس برای حذف ترکیبات فنلی از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران می‌باشد که بدین وسیله نویسندگان تشکر خود را ابراز می‌کنند.

پوست کربنه شده درخت سنجد کاملاً مطابقت داشته، بطوری که با افزایش دز جاذب، ظرفیت جذب کاهش و راندمان حذف افزایش یافته است (۴۶).

همچنین با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرایند جذب بیس فنل A بر روی گیاه آزولا فعال شده از ایزوترم لانگمیر با $R^2 = 0.998$ بیشتر از سایر ایزوترم‌ها پیروی می‌کند. از آنجاییکه جذب با ایزوترم لانگمیر بصورت تک‌لایه در مقابل سایر ایزوترم‌ها که بصورت چند لایه می‌باشد انجام می‌شود، بنابراین جذب بیس فنل با استفاده از گیاه آزولا بصورت تک لایه انجام شده است و با مطالعه محوی و دیانتی درباره جذب فنل با زائدات کشاورزی و بیومس آزولا کاملاً مطابقت دارد (۲۰، ۳۴). از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد، ضریب بدون بعد (R_L) و ضریب n می‌باشد که به ترتیب از منحنی لانگمیر و فروندلیخ بدست می‌آید و در معادله لانگمیر اگر R_L بزرگتر از یک باشد نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر و باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان‌دهنده جذب مناسب می‌باشد (۴۷، ۴۸) که در این تحقیق برای بیومس آزولا بین صفر و یک قرار داشت که نشان‌دهنده جذب ایده‌آل توسط جاذب می‌باشد. در معادله فروندلیخ، n بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب‌شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین ۰ تا ۱ نشان‌دهنده ناهمگنی سطح است و هر چه n به صفر نزدیک‌تر شود ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد و نشان‌دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است (۴۹). برای

References

- 1- Brugnara MF, Rajeshwar K, Cardoso JC, Zanoni M, Boldrin V. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. *Chemosphere*. 2010;78(5):569-75.
- 2- Saiyood S, Vangnai AS, Thiravetyan P, Inthorn D. Bisphenol A removal by the *Dracaena* plant and the role of plant-associated bacteria. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178(1-3):777-85.

- 3- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *Journal of Health & Development*. 2013;2(1):1-11.
- 4- Neamt-u M, Frimme FH. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water research*. 2006;40:3745 – 50.
- 5- Tanaka S, Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M. Electrochemical Oxidation Of Bisphenol A. Application To The Removal Of Bisphenol A Using a Carbon Fiber Electrode. *Chemosphere*. 2001;45:37-43.
- 6- Andreescu S, Ispas CR, Ravalli MT, Steere A. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A. *Water research* 2010;44:1961 – 9.
- 7- Yoon Y, Flora JR, Park Y, Heo J, Joseph L. Adsorption of bisphenol A and 17 β -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water;. *Desalination*. 2011;281:68-74.
- 8- Kang J, Katayama Y, Kondo F. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. *Toxicology*. 2006;271:81-90.
- 9- Zhang Y, Causserand C, Aimar P, Cravedic J. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water research*. 2006;40:3793 – 9.
- 10- Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;23(2):172-8.
- 11- Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010; 348:585-90.
- 12- Yamanaka H, Moriyoshi K, Ohmoto T, Ohe T, Sakai K. Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. *J Biosci Bioeng* 2008;105(2):157-160.
- 13- Zimmers SM, Browne EP, Okeefe PW, Anderton DL. Determination of free Bisphenol A (BPA) concentrations in breast milk of U.S. women using a sensitive LC/MS/MS method. *Chemosphere*. 2014;104: 237–43.
- 14- Rosenfeldt EJ, Linden KC. Degradation of endocrine disrupting chemicals Bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 2004; 38, 5476–83.
- 15- Gulbeyi D, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials* 2013; 125(1-3): 175-82.
- 16- Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh A. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2010; 20(79): 81-7.
- 17- Rahmani A, Asgari G. Removal of phenol from aqueous solutions Using a pumice modified with copper. *Hamadan medical journal*. 2010;17(4):50-6.
- 18- Diyanati RA, Yazdani J, Belarak D. Effect of sorbitol on phenol removal rate by lemna minor. *Mazandaran university of medical science*. 2013;22(2):58-64.
- 19- Senturka H, Ozdesa D, Gundogdua A, Durana C, Oylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Hazardous Materials*. 2009;172:353-62.
- 20- Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural yeast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Medical Journal*. 2006;10(4):393-9.
- 21- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Mahdavi Y. Pyrocatechol Removal From Aqueous Solutions by Using *Azolla Filiculoides*. *Health Scope*. 2013;2(1):1-6.
- 22- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Effect of *Azolla filiculoides* on removal of reactive red 198 in aqueous solution. *Journal of advance in environmental health research*. 2013;1(1):21-9
- 23- Diyanati RA, Balarak D. Survey of efficiency agricultural yeast in removal of acid orange 7 (AO7) dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: *Iranian journal of health sciences*. 2013;2(1):35-40.
- 24- Zazouli MA, Balarak D. Application of *azolla filiculoides* biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. *Iranian journal of health sciences*. 2013;1(2):36-43.
- 25- Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *Journal of Mazandaran University Medical Science*. 2013;23(2);73-81.

- 26- Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University Medical Science*. 2013;23(106):21-8.
- 27- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla for 2, 4, 6-Trichlorophenol (TCP) Removal from aqueous solutions. *Hygiene sciences*. 2014;2(4):17-24.
- 28- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian journal of health sciences*. 2013;1(1):29-40.
- 29- Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*. 2000;107(3):391-8.
- 30- Rozic Q, Abduthameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from Aqueous solution. *Chemosphere*. 2005;34(6):254-71.
- 31- Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1):121-9.
- 32- Vafaei F, Khataee Ar, Movafeghi A, Salehi Lisar SY, Zarei M. Bioremoval of an azo dye by *Azolla filiculoides*: Study of growth, photosynthetic pigments and antioxidant enzymes status. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012;75:194-200.
- 33- Zazouli MA, Balarak D, Karimzadeh F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor : Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *Journal of Mazandaran University Medical Science*. 2014;24(109):41-8.
- 34- Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Adsorption of phenol by modified azolla from Aqueous Solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Science*. 2013;22(2):13-21.
- 35- Rezaee M, Yamini Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipur M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216:1511-4.
- 36- Asadi A, Haibati B, Dehghani MH. Application of Nano-Al₂O₃ Powder for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. *Journal of health*. 2012;2(4):8-18
- 37- Daraei H, Noorisepehr M, Kamali H, Daraei F. Efficiency of Eggshell Membrane in Removal of Phenol from Aqueous Solution. *Journal of health*. 2013;5(1):7-17.
- 38- Moussavi SP, Emamjomeh MM. Efficiency of multi-walled carbon nanotubes for removal of 2-naphthol orange dye from aqueous solutions. *Journal of health*. 2014;18(4):37-44.
- 39- Bencicelli R, StÄpniewska Z, Banach A, Szajnocha K, Ostrowski J. The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water. *Chemosphere*. 2004;55(1):141-6.
- 40- Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering* 2011;187:79-88.
- 41- khorramfar s, Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using *Tamarindus Indica* Hull: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *dye Sciences and Technology*. 2010; 3:81-8.
- 42- Gok O, Ozcan AS, Ozcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 2010(256):5439-43.
- 43- Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem. Eng. J*. 2010; 162:919-926.
- 44- Pajoohehfar SP. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environmental Science and Technology*. 2009;10(4):219-33.
- 45- Qadeer R. A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Turk J Chem*. 2002;26:357-61.
- 46- Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh AA, Dorri H. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified-Carbonized Service Bark by ZnO. *Journal of health*. 2013;4(2):21-30.
- 47- Zhou Z, Ping L, Jun L. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol A removal from aqueous solutions *Carbohydrate Polymers*. 2012;88(2):502-8.

-
- 48- Tan C-y, Li G, Lu X-Q, Chen Z-l. Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*. *Ecological Engineering*. 2010;36(10):1333-40.
- 49- Shokohi R, Jafari Z. removal dye Acid Blue 113 from aqueous environment by adsorption on Activated red mud. *Medical kordestan*. 2011; 16:55-65.