

Evaluation of Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Rice Husk (ARH) Treated with Different Chemicals: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics

Alahabadi A¹, Rezai Z², Hosseini-Bandegharai A³, Rahmani Sani A⁴, Rastegar A^{*2}

1. Assistant professor Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

3. Department of Engineering, Kashmar Branch, Islamic Azad University, PO Box 161, Kashmar, Iran.

4. Associate Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

* *Corresponding author.* Tel: +989159833229 Fax: +985144446070 E-mail: rastegar.89@gmail.com

Received: Nov 14, 2014

Accepted: Jan 6, 2016

ABSTRACT

Back ground & objectives: Phenol is known as the most toxic agent in environment as well as creating unpleasant flavor and smell in water resources. The present research is to assess the effect of different chemical agents in adsorption capacity improvement of ARH a cost-effective absorbent a promising approach for phenol removal.

Methods: This study is of experimental-intervention type that for capacity improvement rice husk ash and the effect of different chemical used of) MgO, CaCl₂, KOH, MgCl₂, NaOH, SO₄NH₄, NH₄CL, ZnCL₂). Then to influences of various factors, such as pH, contact time, initial phenol concentrations, adsorbent dose and temperature on the sorption capacity of ARH were examined

Results: Study showed that improvement rice husk ash with ammonium sulfate had the highest efficiency 94.85% and no treat had lowest efficiency 54.7% for phenol removal. Process sorption of phenol followed Longmuir isotherm (R^2 0.99) and the kinetic model of pseudo second-order (R^2 0/99). The maximum adsorption capacity was calculated 66.6 mg/g based on Langmuir isotherm. Also, the calculated values from thermodynamic parameters showed that the adsorption of phenol on ARH is endothermic and spontaneous

Conclusion: These results indicate that ammonium sulfate increases the efficiency of rice husk ash as sorbent increased. Due to the availability of rice bran and easily modified, it can be absorbing the water and wastewater industry for the removal of aromatic compounds to use.

Keywords: Rice Husk Ash; Chemical Activation; Phenol; Sorption.

ارزیابی تاثیر مواد شیمیایی بر ظرفیت جذب خاکستر سبوس برنج در حذف فنل از محلول‌های آبی: مطالعات سینتیک و ایزوترمی و ترمودینامیک

احمد الله آبادی^۱، زهرا رضایی^۲، احمد حسینی بند قرائی^۳، ابوالفضل رحمانی ثانی^۴، ایوب رستگار^{۲*}

۱. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران ۲. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران ۳. محقق گروه مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کاشمر، کاشمر، ایران ۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۵۹۸۳۳۲۲۹ فکس: ۰۵۱۴۴۴۱۹۵۶۶ ایمیل: rastegar.89@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: فنل یک ترکیب سمی، سرطان‌زا در محیط زیست شناخته شده است، همچنین سبب ایجاد بو و طعم ناخوشایند در مخازن آبی است، مطالعه حاضر به تاثیر مواد شیمیایی بر کارایی خاکستر سبوس برنج بعنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف فنل از آب پرداخته است.

روش کار: این پژوهش یک مطالعه آزمایشگاهی مداخله‌ای بود که جهت بهبود ظرفیت جذب خاکستر سبوس، از مواد شیمیایی (MgO, CaCl₂, KOH, MgCl₂, NaOH, SO₄NH₄, NH₄Cl, ZnCl₂) استفاده شد. سپس به تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه فنل، دوز جاذب و دما بر میزان حذف فنل پرداخته شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که خاکستر سبوس برنج، اصلاح شده با سولفات آمونیوم، بالاترین کارایی (۹۴/۸۵٪) و اصلاح نشده کمترین کارایی (۵۲/۸٪) را داشت. فرایند جذب از مدل ایزوترم لانگمیر (R² = ۰/۹۹) و مدل سینتیکی درجه دوم (R² = ۰/۹۹) تبعیت می‌کرد. حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای مدل لانگمیر ۶۶/۶ mg/g حاصل گردید. مقادیر بدست آمده از متغیرهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب فنل بر روی خاکستر سبوس برنج اصلاح شده گرماده و خودبه خودی است.

نتیجه گیری: نتایج نشان‌دهنده این بود که سولفات آمونیوم باعث افزایش کارایی خاکستر سبوس برنج شده که این نیز به نوبه خود سبب کاهش مصرف جاذب می‌شد. بنابراین با توجه به قابل دسترس بودن سبوس برنج و سادگی اصلاح آن، این جاذب را می‌توان در صنعت آب و فاضلاب برای حذف ترکیبات فنلی به کاربرد.

واژه های کلیدی: خاکستر سبوس برنج، ایزوترم و سنتیک، فنل، جذب سطحی

دریافت: ۹۴/۱۰/۱۶ پذیرش: ۹۳/۸/۲۳

مقدمه

فاضلاب صنایع دارای آلاینده‌های گوناگون می‌باشد که غلظتشان متفاوت است (۱)، در میان این آلاینده‌ها فنل و ترکیبات آن یکی از سمی‌ترین مواد شیمیایی شناخته شده است که به طور گسترده‌ای در صنعت پتروشیمی، تولید کک، لاستیک سازی، پالایشگاه‌های نفت، کاغذ و پلاستیک استفاده می‌شود (۲،۳) و به دلیل تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم، سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت، می‌تواند

مشکلات زیادی ایجاد نماید (۳). حداکثر غلظت مجاز برای تخلیه پساب‌های حاوی فنل به داخل آب‌های سطحی کمتر از ۱ mg/L بوده و برای آب‌های آشامیدنی ۰/۵ µg/L می‌باشد (۴)، از این رو جزء آلاینده‌های اولویت‌دار^۱ تلقی شده است (۵،۶). آلودگی آب به فنل با غلظت حدود ۰/۵ میلی گرم در لیتر سبب ایجاد طعم و بوی نامطبوع آن می‌شود (۷) و غلظت کشنده فنل در خون ۴/۷ mg/L تا

¹ High Level

۱۳۰ می‌باشد (۸)، از این رو روش‌هایی از قبیل استخراج توسط حلال‌ها (۹) و اکسیداسیون شیمیایی (۱۰) از متداولترین روش‌های حذف فنل از محلول‌های آبی می‌باشد (۵، ۱۱، ۱۲). از آنجا که تصفیه بسیاری از فاضلاب‌های صنایع دارای ترکیبات فنلی بوسیله فرایندهای تصفیه بیولوژیکی متداول مشکل یا غیرممکن است، بنابراین یافتن تصفیه‌ای پیشرفته جهت حذف این ترکیبات و آثار سوء آنها ضرورت می‌یابد (۱۳). مشکلاتی از قبیل هزینه بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی فاکتورهای محدودکننده کاربرد وسیع برخی از این استراتژی‌های حذف می‌باشند (۱۱، ۶). در بین فرایندهای فیزیکوشیمیایی فناوری جذب به طور گسترده‌ای در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است (۷). جذب سطحی تکنیکی مناسب و قوی برای تصفیه پساب‌های خانگی و صنعتی می‌باشد. به دلیل اینکه روشی ساده، اقتصادی، سریع و بدون هیچ تصفیه و ماده شیمیایی می‌باشد (۱۲). کربن فعال یکی از جاذب‌های سطحی بسیار متداول و شناخته شده می‌باشد، ولی هزینه‌های بالای تهیه و احیاء آن، استفاده از آن را محدود نموده است (۱۴)، محققین گزارش نمودند که استفاده از زائدات کشاورزی به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن، جاذب مناسبی برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود. از این بین می‌توان به پوست نارگیل، پوست گردو، پوست هسته کائوچو (۱۵)، زائدات انار (۱۶)، پوست پرتقال (۱۷) و سبوس برنج (۱۸) اشاره کرد. سبوس برنج بدلیل دسترسی آسان در ایران که کشاورزی یکی از مهمترین شغل‌های افراد است، می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای فرایندهای جذب باشد. به گونه‌ای که کاربرد آن در حذف آلاینده رنگزای راکتیو (۱۹)، آرسنیک (۱۳) و نیکل (۲۰) از محلول‌های آبی به اثبات رسیده است، ولی ظرفیت جذب پایین آن باعث کاهش استفاده از آن شده است. ظرفیت جذب جاذب بستگی به روش‌های فعال‌سازی و شرایط

تولید دارد، در فعال‌سازی شیمیایی جاذب با یک ماده شیمیایی اشباع و تحت دمای خاص پیرولیز شده و سبب افزایش مساحت سطح و تخلخل جاذب می‌شود و در نهایت کاهش میزان کربن مصرفی را سبب می‌گردد (۱۴). نقش خاکستر سبوس برنج در حذف ترکیبات فنلی توسط کرمانی و همکاران بررسی شد. نتایج مطالعه نشان داد که ظرفیت جاذب $5/9 \text{ mg/g}$ می‌باشد (۲۱). در مطالعه دیگری که توسط خسروی و همکاران بر روی حذف فنل با استفاده از کربن فعال تهیه شده از درخت سنجد و اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی صورت گرفت، نتایج نشان داد که ظرفیت کربن تهیه شده بدون اصلاح و کربن اصلاح شده به ترتیب برابر با $10/83 \text{ mg/g}$ و $14/56 \text{ mg/g}$ می‌باشد (۲۲). از این رو هدف از این مطالعه مقایسه تاثیر معرف‌های شیمیایی از قبیل: SO_4NH_4 , NaOH , MgCl_2 , KOH , CaCl_2 , MgO , ZnCl_2 , NH_4Cl بر بهبود ظرفیت جذب سبوس برنج به عنوان یک جاذب در حذف فنل بود.

روش کار

مطالعه مذکور از نوع بنیادی- کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام گرفت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل: فنل $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, MgO , CaCl_2 , KOH , HCl , ZnCl_2 , NH_4Cl , SO_4NH_4 , NaOH , MgCl_2 و NaOH بوده که کلیه آن‌ها از شرکت کیمیا گستر پویش تهیه شدند. pH نمونه‌ها توسط محلول $0/1$ مولار NaOH و HCl تنظیم و توسط pH متر (HACH-HQ-USA) تعیین شد. مشخصات فنل مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. فنل باقی مانده در محلول با استفاده از اسپکتروفتومتری UV-Vis مدل CECILCE7400 در طول موج ۵۰۰ به روش ارائه شده در کتاب استاتارد متد اندازه گیری شد (۲۳).

تاثیر نسبت وزنی معرف شیمیایی انتخاب شده (۰ تا ۲۰٪) مورد آزمایش قرار گرفت.

روش آزمایش

فنل مورد استفاده در این مطالعه خلوص بیشتر از ۹۸ درصد داشت. محلول استوک با حل نمودن ۱ گرم فنل در ۱ لیتر از آب دوبار تقطیر، آماده شد. سپس محلول‌های فنلی برای آزمایش جذب سطحی با تریقی محلول استوک ساخته شدند. مطالعات جذب فنل روی خاکستر سبوس برنج اصلاح شده در شرایط بسته^۱ انجام گرفت. در این مطالعه ۵ متغیر از قبیل دوز جاذب (۰/۵، ۱، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ گرم بر ۵۰ میلی لیتر)، زمان تماس بر حسب دقیقه (۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰)، pH (۱۱-۳)، غلظت آلاینده (۳۰۰-۵۰ mg/l) و دما (۲۰، ۳۰ و ۵۰) مورد بررسی قرار گرفت و به منظور بهینه سازی متغیرهای فوق، در کلیه مراحل جهت بررسی تاثیر هر متغیر با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها و تغییر دادن فاکتور مورد نظر آزمایشات انجام شدند. به منظور اختلاط مناسب ماده جذب شونده و جاذب در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش از دستگاه شیکر انکوباتور با دور ۲۰۰ rpm استفاده شد.

سینتیک جذب فنل

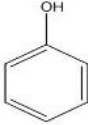
سینتیک‌های جذب یکی از اطلاعات مهم به منظور فهم مکانیسم‌های جذب و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها می‌باشند. مدل‌های مختلفی از جمله شبه درجه اول، شبه درجه دوم برای اطلاعات تجربی و جهت پیش‌بینی سینتیک‌های جذب بکار گرفته شد. معادلات سینتیکی به ترتیب به صورت معادلات شماره ۱ و ۲ بیان می‌شوند (۱۴).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

¹ Batch Condition

جدول ۱. مشخصات فنل

	ساختار شیمیایی فنل
C ₆ H ₅ OH	فرمول شیمیایی
۱/۰۷ g/cm ³	چگالی
۸۰ g/۱۰۰ ml (۲۰ °C)	قابلیت انحلال در آب

بهینه سازی ظرفیت جذب سبوس برنج

ابتدا ساقه برنج از مناطق شمالی ایران جمع‌آوری گردیده و به تکه‌های کوچکی (۵-۲ میلی‌متر) تبدیل و جهت حذف ناخالصی‌ها با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. سپس با استفاده از کوره مافلی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲ ساعت به خاکستر تبدیل شد و تاثیر مواد شیمیایی CaCl₂, MgO, NH₄Cl, KOH, MgCl₂, NaOH, ZnCl₂ و So₄NH₄ جهت افزایش ظرفیت جذب خاکستر سبوس برنج (ARH) مورد آزمایش قرار گرفت. بدین طریق که ابتدا مقداری از خاکستر سبوس برنج با نسبت وزنی ۵ درصد مواد شیمیایی (هر کدام از مواد شیمیایی ذکر شده به طور جداگانه) در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری اشباع گردید، آنگاه سوسپانسیون بر روی شیکری با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت بهم زده شد، سپس در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا نمونه خشک گردد. در نهایت برای باندشدن معرف‌ها با خاکستر، در کوره تحت خلأ با دمای C ۸۰۰ به مدت ۲ ساعت قرار داده شده و به منظور حذف ناخالصی‌ها (معرف شیمیایی باند نشده با جاذب) چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در فور با دمای C ۱۰۵ خشک شد. جهت انتخاب ماده شیمیایی مناسب آزمایشات جذب مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه پس از انتخاب ماده شیمیایی مناسب جهت فعال‌سازی،

در این معادله k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت جذب هستند. q_t ظرفیت جذب در زمان t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل است (۲۴).
به طور کلی در پایان هر مرحله آزمایش برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار فنل جذب شده به ازای واحد دوز جاذب ($\frac{m}{g}$) و q_e و کارایی حذف فنل از معادله ۳ و ۴ استفاده شد.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (4)$$

اما معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و نا همگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که رابطه خطی آن به صورت معادله ۷ نوشته می‌شود.

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

در رابطه فوق k_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب و k_f ظرفیت جذب جاذب بر حسب $(L/mg)^{1/n}$ است. در این مدل مقادیر $n > 1$ نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۱۰-۲ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط و مطلوب است. مقادیر ضرایب n و k_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می‌شوند (۲۶).

ترمودینامیک جذب فنل

ایزوترم جذب خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. برای مدل سازی تعادل جذب از مدل لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که شکل خطی آن به صورت معادله ۵ است (۲۵).

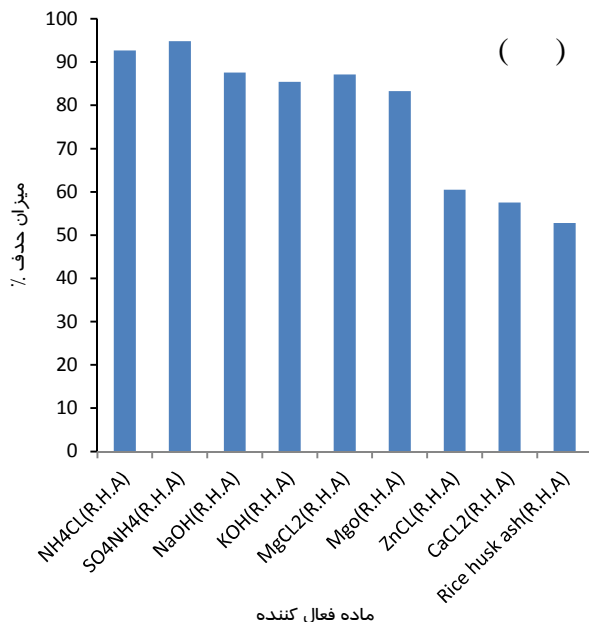
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

که در این معادله q_e (mg/g) ظرفیت جذب در لحظه تعادل، C_e (mg/g) غلظت فنل در لحظه تعادل، b (L/mg) ثابت لانگمیر، q_{max} (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب که مقدار q_{max} و b از نمودار رگرسیون خطی $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e بدست می‌آید. یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر ضریب جداسازی (R_L) می‌باشد که توانایی جاذب برای جداسازی آلاینده‌ها را مشخص می‌سازد، که از معادله ۶ بدست می‌آید.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (6)$$

در اینجا R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{J}$) و K_d نسبت مقدار فنل جذب شده بر روی جاذب (mg/g) به مقدار باقیمانده آن در محلول (mg/g) است. مقادیر ΔH و ΔS از رسم نمودار خطی $\ln k_d$ در

می‌دهد که خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده کارایی کمتری (۵۷/۰۹) در مقایسه با خاکستر اصلاح شده با هر کدام از مواد شیمیایی به طور جداگانه در حذف فنل داشت، از بین معرف‌های مورد استفاده ترکیب‌های دارای آمونیوم نسبت به ترکیب‌های اکسید فلزی کارایی بیشتری داشتند، در این بین سولفات آمونیوم بالاترین کارایی را در حذف فنل داشت. همچنین نمودار ۱ ب نشان می‌دهد که با افزایش نسبت وزنی سولفات آمونیوم تا ۵ درصد کارایی افزایش، ولی بعد از ۵ درصد نسبت وزنی کارایی کاهش یافته است.



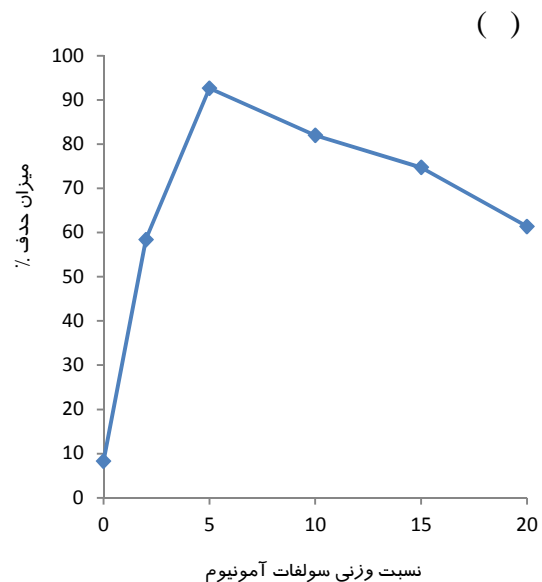
مقابل $1/T$ بدست می‌آید که به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی مذکور می‌باشد. مقدار ΔG از رابطه ۸ بدست می‌آید (۲۸)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (۸)$$

یافته‌ها

تاثیر مواد شیمیایی متفاوت

به منظور تاثیر مواد شیمیایی بر روی خاکستر سبوس برنج در حذف فنل از محلولی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با نسبت وزنی ۵ درصد مواد شیمیایی، pH طبیعی و دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۱ الف نشان



نمودار ۱. الف- تاثیر مواد شیمیایی مختلف فعال کننده ب- اثر نسبت وزنی در پتانسیل جذب خاکستر سبوس برنج اصلاح شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با مدت زمان ۲ ساعت بر کارایی خاکستر سبوس برنج (ARH) در حذف فنل

درصد حذف فنل در زمان ۶۰ دقیقه رخ داده است، از این رو زمان تماس ۱۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب بعنوان زمان بیپنه و زمان تعادل در نظر گرفته شد. تاثیر دوز جاذب در زمان تماس‌های مختلف بر راندمان حذف

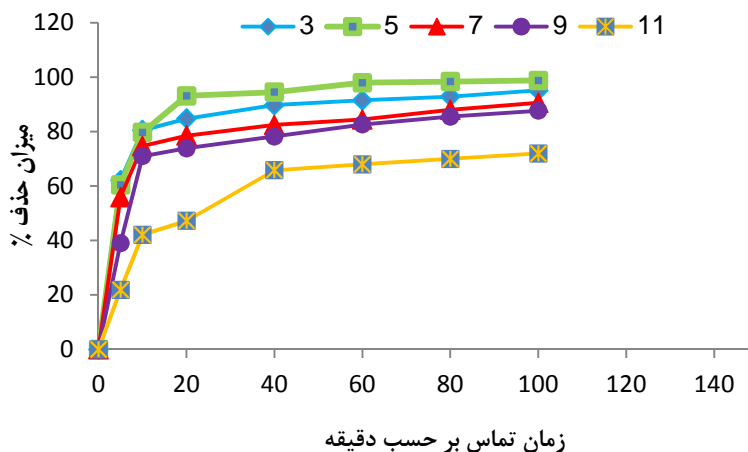
نمودار ۳ بیانگر نتایج تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف فنل توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با

تاثیر زمان تماس و pH بر راندمان حذف فنل

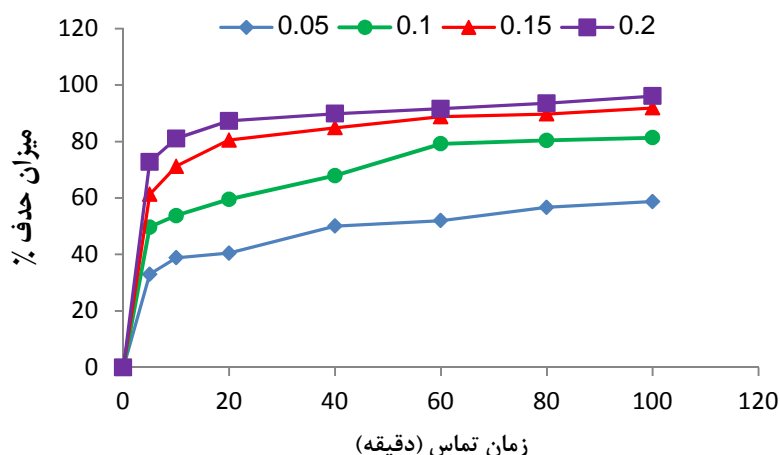
نمودار ۲ بیانگر این است که کارایی حذف در pH اسیدی نسبت به قلیایی بهتر بوده است، به طوری که بیشترین میزان حذف در pH=۵ بود. همچنین نمودار ۲ نشان می‌دهد که میزان حذف فنل با گذشت زمان افزایش یافته است، میزان حذف فنل در ۱۵ دقیقه اول ۹۳/۱۳ درصد بوده و ۹۷/۹۳

میزان درصد حذف ۹۱/۸۸ بدست آمد، ولی بعد از آن درصد حذف افزایش چشمگیری نداشت.

سولفات آمونیوم است که با افزایش دوز جاذب اصلاح شده، راندمان حذف افزایش یافته است. بهینه ترین دوز جاذب (ARH) برای فنل ۱/۵g/L با



نمودار ۲. تاثیر زمان‌های تماس و pH بر روی کارایی حذف فنل (غلظت اولیه فنل ۵۰ mg/L، دوز جاذب ۱/۵g/L و دما: ۲۰°C)



نمودار ۳. تاثیر دوز جاذب و زمان تماس بر روند حذف فنل توسط ARH فعال شده با NH_4SO_4 (غلظت اولیه فنل ۵۰ mg/L، pH=۵ و دما: ۲۰°C)

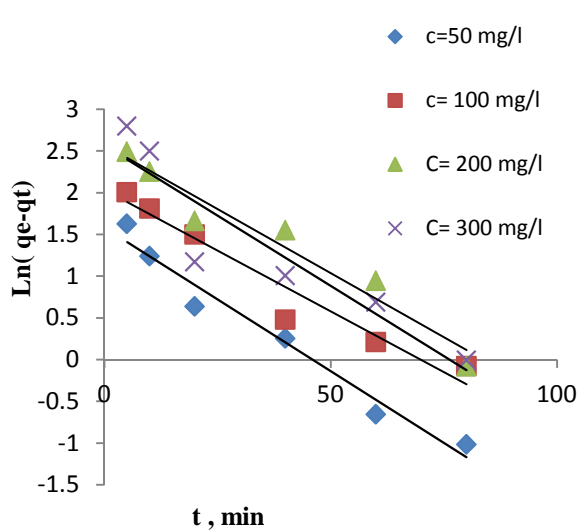
کرد که فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند ($R^2 = 0.999$). مدل شبه درجه دوم همبستگی خوبی برای جذب فنل جاذب ندارد. همچنین نمودار ۴ مربوط به انطباق داده‌ها با مدل‌های سینتیکی می‌باشد.

سینتیک جذب

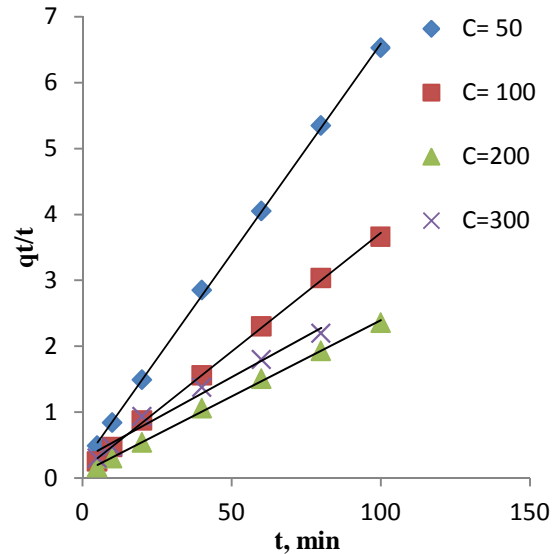
پارامترهای سینتیکی جذب فنل و مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم بر روی خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول از ضرایب همبستگی برای هر دو مدل سینتیکی، می‌توان بیان

جدول ۲. ثابت های سنتیکی جذب فنل بر روی ARH اصلاح شده با NH_4SO_4

غلظت اولیه فنل		سنتیک درجه اول			سنتیک درجه دوم		
C_0 (mg/l)	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	
۵۰	۴/۸۵	۰/۰۳۴	۰/۹۶۸	۱۵/۸۷	۰/۰۱۸	۰/۹۹۹	
۱۰۰	۷/۶۳	۰/۰۲۹	۰/۹۴۳	۲۷/۷۷	۰/۰۱	۰/۹۹۹	
۲۰۰	۱۳/۰۵	۰/۰۰۳	۰/۹۴۹	۴۱/۶۶	۰/۰۰۱	۰/۹۸	
۳۰۰	۱۳/۰۲	۰/۰۳۳	۰/۸۵۷	۴۳/۴۷	۰/۰۰۶	۰/۹۹۸	



(الف)



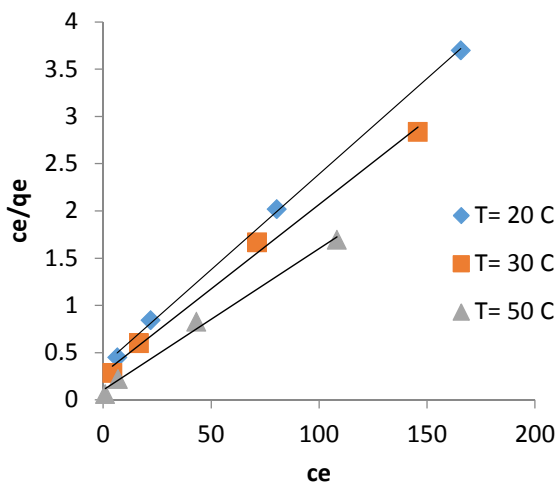
(ب)

نمودار ۲. مدل سنتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دو (ب) بر فرایند جذب فنل توسط ARH اصلاح شده با NH_4SO_4

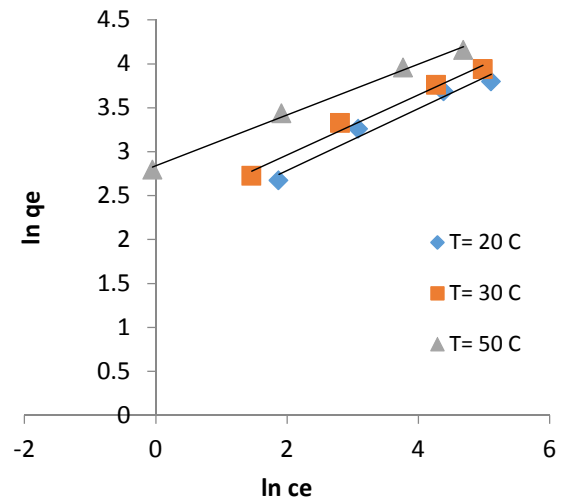
ایزوترم جذب

لانگمویر در دمای ۵۰ به $۶۶/۶ \text{ mg/g}$ رسیده است. یافته‌ها نشان داد که ظرفیت جذب خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم در مقایسه با خاکستر سبوس برنج اصلاح نشده (۲۶) بیش از ۱۱ برابر می‌باشد. از طرفی ضرایب رگرسیون بدست آمده از هر دو مدل نشان داد که جذب فنل توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم از مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ بهتر تبعیت می‌کند. ضریب رگرسیون تطابق بیشتری ($R^2 = ۰/۹۹۹$) با داده‌های حاصل از جذب دارد و این بدان معنی است که جذب مولکول‌های فنل روی ذرات خاکستر سبوس برنج اصلاح شده به صورت جذب سطحی همگن و تک لایه است.

نمودارهای مربوط به ایزوترم تعادلی لانگمویر و فروندلیچ و همچنین ضرایب مربوط به ثابت‌های تعادلی در نمودار ۵ و جدول ۳ ارائه شده‌اند. یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمویر ضریب جداسازی (R_L) می‌باشد که توانایی جذب برای جداسازی آلاینده‌ها را مشخص می‌سازد، داده‌های حاصل از ایزوترم لانگمویر حاکی از آن است که R_L برای سبوس برنج اصلاح شده در دمای ۲۷۳k^0 در محدوده $R_L = ۰/۲۶$ می‌باشد، بنابراین ضریب جداسازی جاذب در محدوده مطلوب قرار دارد (۲۵). جدول ۳ نشان می‌دهد که در هر دو مدل با افزایش درجه حرارت از ۲۰ به ۵۰ ظرفیت جذب افزایش یافته است که حداکثر ظرفیت جذب در مدل



(الف)



(ب)

نمودار ۵. مدل ایزوترم لانگمیر (الف) و ایزوترم فروندلیچ (ب) بر فرایند جذب فنل توسط اصلاح شده با NH_4SO_4

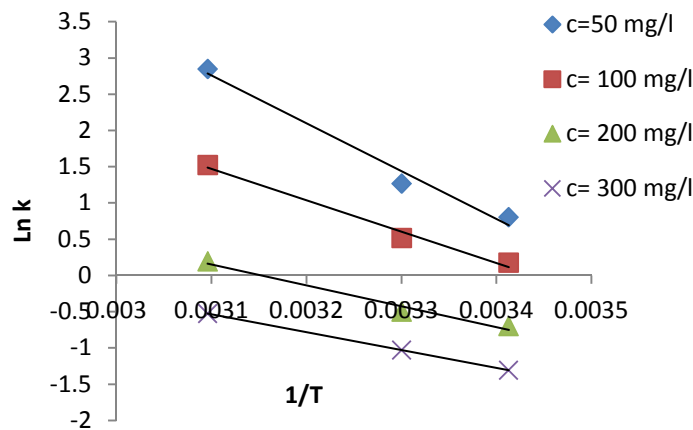
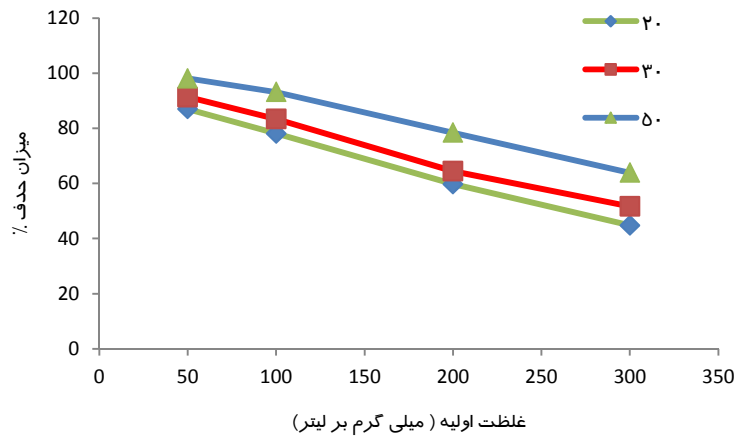
جدول ۳. ثابت های مدل های ایزوترم جذب فنل بر روی اصلاح شده با NH_4SO_4

دما (درجه سانتیگراد)	ایزوترم لانگمیر			ایزوترم فروندلیچ			
	q_m	b	RL	R^2	n	k_f	R^2
۲۰	۵۰	-/۰.۵	-/۲۶	۰/۹۹۹	۳/۴۶	۱۷/۰۸	۰/۹۹۵
۳۰	۵۸/۸۲	-/۰.۶	-/۲۴	۰/۹۹۴	۲/۹۲	۹/۷۶	۰/۹۸۵
۵۰	۶۶/۶۶	-/۱.۴	-/۱۲	۰/۹۹۳	۲/۸۴	۸/۰.۴	۰/۹۷۱

مقادیر محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی جذب فنل روی جاذب در جدول ۴ نشان می‌دهد بر اساس اطاعات جدول مقدار ΔG با افزایش دما منفی‌تر شده است که در محدوده $-۱/۹۲$ تا $-۷/۶۴$ قرار دارد، ولی با افزایش غلظت آلاینده بر میزان آن افزوده شده است. مقایر ΔH هم با افزایش غلظت افزایش یافته است.

ترمودینامیک جذب

جهت تاثیر دما بر فرآیند جذب فنل جاذب خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم در دماهای مختلف ($۲۰, ۳۰, ۵۰^\circ\text{C}$) بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای محلول، درصد حذف فنل افزایش یافته است (نمودار ۶) و این بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب فنل است (۲۹). همچنین

نمودار ۶. ترمودینامیک جذب فنل توسط اصلاح شده با NH_4SO_4 

نمودار ۷. تاثیر دما بر روی کارایی جذب فنل (غلظت اولیه فنل ۵۰ mg/L و pH=۵ و دوز جاذب ۱/۵g/L)

جدول ۴. متغیرهای ترمودینامیکی جذب فنل بر روی اصلاح شده با NH_4SO_4

C0 (mg/l)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$		
			۲۹۳	۳۰۲	۳۲۳
۵۰	۵۴/۸۸	۱۹۳/۰۵	-۱/۹۵	-۳/۱۸	-۷/۶۴
۱۰۰	۳۴/۹۷	۱۲۳/۷۱	-۰/۴۲	-۱/۲۹	-۴/۰۷
۲۰۰	۲۴/۹۶	۷۵/۵۸	۱/۷	۱/۲۶	۰/۵۱
۳۰۰	۲۰/۴۶	۵۹	۳/۱۸	۲/۵۹	۱/۴۱

کلسیم و روی) باعث افزایش کارایی خاکستر سبوس برنج شده است، زیرا فلزات در سطح جاذب رسوب می‌نمایند و سبب کاهش مساحت سطح جاذب می‌شوند (۳۰). اما آمونیوم در دمای بالا منفجر شده و سبب ایجاد تخلخل در سطح جاذب می‌گردد که

بحث

نمودار ۱ بیانگر این است که فعال سازی جاذب با مواد شیمیایی سبب افزایش کارایی حذف فنل شده است، به طوریکه کلراید آمونیوم نسبت به سایر مواد فعال کننده (هیدروکسید پتاسیم، کلراید

در pH پایین‌تر از pH_{zpc} سطح جاذب پروتونه شده و منجر به تولید بارهای مثبت می‌شود و توسط نیروی الکترواستاتیکی سطح جاذب، سبب جذب بیشتر فنل می‌شود، زیرا فنل یک اسید ضعیف می‌باشد، بنابراین تجزیه آن در محلول وابستگی شدیدی به pH دارد که در pHهای اسیدی سطح جاذب با یونهای کربوکسیلیک احاطه شده و با توجه به شرایط آنیونی فنل $pK_a=9/95$ در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد. ولی در pHهای قلیایی شارژ کلی سلولها منفی شده و مکانهای اتصال و جذب سطح جاذب کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند مربوط به یک شارژ منفی در سطح جاذب و رقابت بین یونهای OH^- با مولکولهای فنل برای مکانهای جذب باشد. در pH بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی غالب در سطح جاذب منفی است و با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی فنل $pK_a=9/95$ ، جاذبه الکترواستاتیکی بین آلاینده و سطح جاذب کاهش یافته و راندمان جذب کاهش می‌یابد (۳۴). این نتایج با سایر مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. قلی زاده و همکاران گزارش نمودند که درصد حذف فنل با خاکستر سبوس برنج اصلاح نشده با افزایش pH کاهش یافته است (۳۲). نتایج مشابهی توسط ناداوالا^۳ و همکاران گزارش شده است. این محققین نیز تاثیر کاهش جذب با افزایش pH در سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی سطح جاذب نسبت داده‌اند (۶). تاثیر دوز جاذب در زمانهای مختلف نشان می‌دهد که به دلیل وجود مکانهای قابل دسترسی بیشتر و مساحت بیشتر در مقادیر دوز بالاتر، با افزایش دوز کارایی حذف افزایش یافته است که این میزان افزایش در دوز جاذب ۰/۱۵ گرم به تعادل رسیده است. آنالیزها نشان داد که با افزایش جاذب مقدار فنل جذب شونده در واحد جرم جاذب کاهش یافت، به طوری

این امر باعث افزایش کارایی جاذب شده است (۳۰). در مطالعه‌ای که بر روی حذف فنل توسط خاکستر سبوس برنج (بدون عمل فرآوری) انجام گرفت، حداکثر ظرفیت جذب سبوس برنج برای حذف فنل $5/9 \text{ mg/g}$ بود (۳۱)، در حالی که در این پژوهش حداکثر ظرفیت جذب فنل توسط سبوس برنج اصلاح شده $66/6 \text{ mg/g}$ بدست آمد که این افزایش ظرفیت جذب به دلیل ایجاد تخلخل در سطح سبوس برنج توسط انفجار آمونیوم در ترکیب معرف در دمای بالا می‌تواند باشد (۳۰). کارایی جاذب در زمان تماس ۱۰ دقیقه اولیه، به دلیل تعداد زیاد مکانهای جذب، تفاوت زیاد غلظت بین ماده جذب شده در محلول و مقدار آن در روی سطح جاذب، افزایش یافته است، اما با گذشت زمان شیب بسیار ملایم و آرامی به خود گرفته که این به علت وجود یک لایه فنل بر روی سطح جاذب می‌باشد. همچنین با گذشت زمان، اشغال مکانهای سطحی خالی باقیمانده مشکل است، زیرا بین مولکولهای فنل جذب شده روی سطح جاذب و مولکولهایی که در فاز محلول قرار دارند، دافعه به وجود می‌آید (۱۴). زمان تعادل در این پژوهش ۶۰ دقیقه بود اما در مطالعه حذف فنل با خاکستر سبوس برنج که توسط قلی زاده انجام گرفت، ۲۴۰ دقیقه گزارش شده است (۳۱) که این می‌تواند به دلیل ایجاد مساحت سطح بالای جاذب توسط آمونیوم باشد. تاثیر زمان تماس بر جذب با نتایج مطالعات قلی زاده (۳۲)، لای^۱ و همکاران (۳۳)، دَش^۲ و همکاران (۳۴) مطابقت دارد. pH محلول نه تنها به بار سطحی جاذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروههای عاملی در مکانهای فعال جاذب و همچنین شیمی محلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۳۳). نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که نقطه ایزوالکتریک pH_{zpc} برای خاکستر سبوس برنج برابر ۵/۶ می‌باشد.

¹ Lie² Dash³ Nadavala

در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر با افزایش دوز جاذب از ۵/۰ به ۲ گرم لیتر در ظرفیت جذب در واحد جرم جاذب از ۲۰ mg/g به ۰/۵ mg/g کاهش یافت. چنین نتایجی توسط رودریگز^۱ نیز تایید شده و نبود عامل جذب شونده در مکان‌های خالی را دلیل کاهش ظرفیت جذب گزارش نموده است (۳۵). تاثیر غلظت‌های مختلف جذب شونده و جاذب بیانگر این است که با افزایش غلظت جذب شونده از ۵۰ میلی گرم به ۳۰۰ میلی گرم میزان حذف از ۹۲ به ۵۰/۲ درصد کاهش یافته است. این امر نشان‌دهنده این است که جذب به شدت تابعی از غلظت اولیه محلول است. این در حالی است که در جاذب روند ظرفیت جذب متفاوت بوده و با افزایش غلظت فنل، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (۲۴) و حداکثر ظرفیت جذب در غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شده است. نتایج نشان داد که مقدار جذب فنل تابعی از غلظت اولیه جذب‌شونده می‌باشد، ولی با افزایش زمان تماس در غلظت‌های بالاتر میزان حذف کاهش می‌یابد که علت این امر احتمالاً این است که جاذب دارای مکان‌های جذب مشخص و محدودی است، به طوری که در غلظت‌های پایین مکان‌های جذب بیشتری بر روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود جذب شونده به سرعت جذب شده و راندمان حذف افزایش یابد؛ اما در غلظت‌های بالاتر، با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه فنل احتمالاً به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب شونده می‌باشد (۳۹). نتایج مشابهی توسط کیلیک^۲ برای حذف فنل توسط جاذب تهیه شده از تنباکو گزارش شده است (۱۴).

در مطالعات سینتیک جذب ترکیبات انتخابی روی خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم مشخص گردید که سینتیک جذب فنل بر روی کربن فعال تهیه شده، از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند. جدول ۱ نشان می‌دهد که مقدار k_2 نسبت به k_1 منظم‌تر است، بطوری که با افزایش غلظت فنل کاهش یافته است. این بدین دلیل می‌باشد که هیچ محدودیتی در جاذب وجود ندارد، بلکه تمام مکان‌های خالی در سطح جاذب توسط فنل اشغال شده است (۳۲). همچنین این معادله بر این فرضیه استوار است که گام تعیین‌کننده سرعت واکنش ممکن است به جذب شیمیایی باشد که نیروی والانسی را از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده درگیر می‌نماید (۴۰). اعظم^۳ و همکاران جذب فنل را روی کربن به دست آمده از پوست نارگیل بررسی کردند، آنها در بررسی‌های سینتیکی خود مشاهده کردند که جذب فنل روی پوست نارگیل از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی کرده و واکنش‌های شیمیایی تعیین‌کننده سرعت واکنش هستند (۴۱).

ضریب همبستگی R^2 در مدل‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ (در شرایط ۵۰ درجه سانتی‌گراد) به ترتیب ۰/۹۹۹ و ۰/۹۷۱ می‌باشد، بنابراین جذب فنل بر روی سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و این بدین معنی است که فرایند جذب فنل در مکان‌های همگن خاصی رخ می‌دهد و یک جذب سطحی تک لایه روی سطح جاذب اتفاق می‌افتد (۲۵). افزایش ظرفیت جذب در این مطالعه نسبت به مطالعات دیگر (۳۲) در شرایط ثابت می‌تواند بیشتر مربوط به مساحت بالای خاکستری سبوس برنج که توسط آمونیوم ایجاد شده است، باشد (۳۱). با توجه به متغیرهای ترمودینامیک بدست آمده در جدول ۲ و نمودار ترمودینامیک جذب (نمودار ۶) مشاهده می‌شود که

¹ Rodrigues² Kilic³ Azam

برنج اصلاح نشده با مواد شیمیایی، از کارایی بالاتری در حذف فنل برخوردار است، به طوری که ظرفیت جاذب ۱۰ برابر بیشتر از ظرفیت خاکستر سبوس برنج اصلاح نشده در مقایسه با سایر مطالعات بود. در بین عوامل فعال کننده سولفات آمونیوم بیشترین تاثیر را داشت. همچنین کارایی حذف فنل وابستگی شدید به pH داشت. تاثیر زمان تماس نشان دهنده این است که فرآیند حذف فنل سریعتر بود که بیانگر جذب فنل بر روی خاکستر سبوس برنج اصلاح شده به صورت جذب سطحی می باشد. همچنین با افزایش دوز جاذب، غلظت اولیه فنل و دما کارایی حذف به ترتیب افزایش، کاهش و افزایش نشان داد. مطالعات ایزوترمی و سینتیکی نشان داد که حذف فنل با خاکستر سبوس برنج اصلاح شده با سولفات آمونیوم از مدل لانگمویر و معادله شبه درجه دوم تبعیت می کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی سبزواری مصوبه به شماره ۳۹۱۰۴۰۴۱۵ می باشد که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزواری اجرا شده است. لذا از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و از کارشناس محترم مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط تقدیر و تشکر می شود.

مقادیر آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) واکنش جذب مثبت است و تغییرات انرژی آزاد (ΔG) مقدار منفی؛ و با افزایش دما بر میزان آن افزوده می شود و نهایتاً مشاهده می شود که فرایند جذب در دماهای بالاتر بهتر صورت می گیرد. مقدار مثبت ΔH نشان دهنده این است که فرایند جذب فنل گرماگیر است که با نتایج حاصل از تاثیر دما بر راندمان حذف مطابقت دارد که این خود دلیلی برای وجود برهم کنش قوی بین جاذب با فنل است. تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG به صورت منفی است، همانطور که از یک واکنش خود به خودی در شرایط گفته شده انتظار می رود. افزایش در انرژی آزاد شده گیبس ΔG با افزایش در دما مقدار جذب را بیشتر می کند. در دماهای بالا فنل سریع تر دئیدراته شده و جذب آن بیشتر خواهد شد (۲۷). مطالعه ای توسط چنا^۱ و همکاران بر روی چوب غنی از پتاسیم برای حذف فنل انجام گرفت، نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش دما مقادیر ΔG کاهش داشت که علت آن را گرماگیر کربن فعال گزارش نمودند. از این رو با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۴۲).

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که خاکستر سبوس برنج اصلاح شده نسبت به خاکستر سبوس

¹ Chena

References

- 1- Ipek I, Kabay N, Yüksel M, Yüksel U. Application of adsorption-ultrafiltration hybrid method for removal of phenol from water by hypercrosslinked polymer adsorbents. J.Desalin.2012 sep; 306:24-28.
- 2- Senturka H, Ozdesa D, Gundogdua A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organ modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. J. Hazard Mater. 2009 Jun; 172: 353-362.
- 3- Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Yüksel U. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. J. Bio Techno. 2009 May; 100: 2685-2691, Iran, S.M.A. Wter.
- 4- Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Water-Packaged (bottled) drinking waters-Specifications. 1st. Revision (Persian). Available from <http://www.yums.ac.ir/Portal/channels/FcKUploadedFiles/fa/1083/Documents/6694.pdf>.

- 5- Pan B, Pan B, Zhang W, Zhang Q, Zhang Q, Zheng S. Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer. *J. Hazard. Mater.* 2008 Sep; 157: 293–299.
- 6- Nadavala SK, Swayampakula K, Veere M, Abburi K. Bio sorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. *J. Hazard Mater.* 2009 Feb; 162:482-489.
- 7- Tan I, Ahmad A.L, Hameed B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 2008 Jun; 154: 337–346.
- 8- Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads. *J. Chem. Techno & Bio.* 2009 Jul; 84 (7):972-81.
- 9- Patterson JW, Minear RA. *Wastewater treatment technology.* 1971: Arbor science publishers.
- 10- Hou, H. and D.W. Smith, *Advanced technologies in water and wastewater treatment.* Canadian Journal of Civil Engineering, 2001. 28 (S1): p. 49-66.
- 11- Houari M, Hamdic B, Bouraso. Static sorption of phenol and nitro phenol onto composite geo materials based on montmorillonite, activated carbon and cement. *J. Chem. Engineer.* 2014 Nov; 255: 506-512.
- 12- D.K. Mahmoud, M.A.M. Salleh, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Z.Z. Abidin, Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 2012 Sep; 181: 449-457.
- 13- Tsytsarski BG, Petrova BN, Budinova TK Petrov NV, Teodosiev DK. Removal of phenol from contaminated water by activated carbon, produced from waste coal material. *Bulgarian Chemical Communications.* 2014 Jul; 46 (2): 353-361.
- 14- Kilic M, Varol EA, Pütün A. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard Mater.* 2011 May; 189: 397-403.
- 15- Rengaraj S, Moon S, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat, *J. Hazard. Mater.* 2002 Jun; 89: 185–196.
- 16- Ucar S, Erdem M, Tay T, Karagoz S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl activation. *Applied Surface Sci.* 2009 Aug; 255:8890–8896.
- 17- Gholami H, Gholizadeh A, Gholami M, Rastegar A. Use of Orange Mesocarp Ash for removal of Direct Black 22 Dye from aqueous solution. *J. North Khorasan University of Med Sci.* 2012 May; 4 (1):45-55. (Persian).
- 18- Ranjana D, Talat M, Hasan SH. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. *J. Hazard Mater.* 2009 Jul; 166:1050-1059.
- 19- Ponnusami V, Krithika V, Madhuram R, Srivastava SN. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *J. Hazard Mater.* 2007 Apr; 142: 397–403.
- 20- Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *J. Hazard Mater.* 2007 May; 143:478–485.
- 21- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *J. Health. Environ.* 2012 May; 5 (2):107-120. (Persian).
- 22- Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh A, Dorri H. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified Carbonized Service Bark by ZnO. *J. Health.* 2013 May; 4 (1):21-30. (Persian).
- 23- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 20 ed. American Public Health Association. Washington. DC.2005.
- 24- Agarwal B, Balomajumder C, Thakur BK, Huang Y. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon Bhumica Agarwal. *J. Chem. Engineer.* 2013 Jul; 228:28–35.

- 25- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and plat-inum, *J. Am. Chem. Soc* 1918; 40 : 1361–1403.
- 26- El-Naas M, Al-Zuhair S, Abu Alhajj M. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *J. Chem. Engineer.* 2010 Sep; 162: 997–1005.
- 27- Ucun H, Bayhan YK, Kaya Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *J. Hazard. Mater.* 2008 May; 153: 52–59.
- 28- Fan T, Liu Y, Feng , Yang C, Zhou M, Zhou H, Tan Z, Wang X. Bio sorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum* isotherm, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 2008 Des; 160: 655–661.
- 29- Sarı A, Tuzen M, Uluözlü ÖD , Soylak M. Bio sorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata* biomass, *Biochem. J. Eng.* 2007 Nov; 37:151–158.
- 30- Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandar M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *J. Chem. Engineer.* 2013 Feb; 217:119–128.
- 31- Suresh S, Srivastava VC, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granula activated carbon. *J. Chem. Engineer.* 2011 Jun; 171: 997–1003.
- 32- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study, *J. Environ Health Sci & Engineer.* 2013 Des; 29: 1-10.
- 33- Lin S, Juang R. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review, *J. Environ. Manage.* 2009 Mar; 90: 1336–1349.
- 34- Dash RR, Balomajumder C, Kumar A, Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *J Chem. Eng.* 2009 Feb; 146 (1): 408–413.
- 35- Rodrigues LA, Silva M, Mendesc M, Reis Coutinho A, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *J. Chem. Engineer.* 2011 Oct; 174: 49–57.
- 36- Valente Nabais GM, Gomes Suhas JA, Carrott PJM , Laginhas C, Roman S. Phenol removal onto novel activated carbons made from lingo cellulosic pre- cursors: influence of surface properties. *J. Hazard. Mater.* 2009 Aug; 167:904–910.
- 37- Kuo CY, Wu CH, Wu J.-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermody- namics parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 2008 Now; 327: 308–315.
- 38- Tu W, Lin YP, Bai R. Removal of phenol in aqueous solutions by novel buoyant Composite photo catalysts and the kinetics, eparation and Purification Technology. 2013 Aug; 115:180–189
- 39- Pirsahab M, Rezaib Z, Mansouri A M, Rastegard A, Alahabadi A, Rahmani SaniA, et al. Preparation of the activated carbon from India shrub wood and their application for methylene blue removal: modeling and optimization. *J. Desalin and Water Treatment.* 2015 February; 12: 1-15.
- 40- Bayramoglu, G. and M.Y. Arica, Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of hazardous materials*, 2008 Jun. 156 (1-3): 148-155
- 41- Azam T. Mohd Din, B.H.H., Abdul L. Ahmad, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 May; 161 1522-1529.
- 42- Chena YD, Huang MJ, Huang B, Chen XR. Meso porous activated carbon from inherently potassium-rich pokeweed by in situ self-activation and its use for phenol removal. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2012 Nov; 98:159-165.