

Investigating the Efficacy of Aloe Vera Powder Modified with Sulfuric Acid in Removing Bisphenol A from Aqueous Solutions

Samarghandi M.R¹, Dargahi A*², Zolghadr Nasab H¹, Mosavi R¹, PeykhoshianA¹

1. Research Center for Health Sciences and Department of Environmental Health Engineering School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Social Determinants of Health Research Center, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989141597607, E-mail: a.dargahi29@yahoo.com

Received: Nov 02, 2019

Accepted: Jul 20, 2020

ABSTRACT

Background & objectives: Phenol is one of the organic pollutants in industrial effluents and is highly toxic to humans and the environment, so it must be treated before being discharged into the environment. The aim of this study was the comparative investigation of the performance of aloe vera powder modified with sulfuric acid in removing bisphenol A from aqueous solutions.

Methods: This research was performed in a laboratory method in batch system. First, aloe vera was prepared and its leaves were washed several times with distilled water to remove impurities. It was dried in the oven at 120°C for 24 h and was sieved with standard ASTM 50 mesh. Changes in pH (3-11), adsorbent dosage (1-5 g/L), contact time (10-90 min) and bisphenol A concentration (10-50 mg / L) were investigated. Optimization of experiments and data analysis in the adsorption process to eliminate base phenol A was performed using central composite design (CCD).

Results: The results showed that the adsorption rate of phenolic compound increases with increasing contact time and adsorption dose. The maximum adsorption of bisphenol A was obtained at pH of 3 and the initial bisphenol A concentration of 10 mg/L. Based on the analysis of variance of test results from different models, the second-order (Quadratic) model was selected to estimate the removal of bis phenol A by the adsorption process using the modified adsorbent. The linear regression coefficient (R^2) between the experiments and the different values of the response in the model was 0.96. The optimal value for the studied variables included pH of 6, adsorbent dose of 4.2 g/L, contact time of 65 min and bis phenol A concentration of 40 mg/L. Under these conditions, the efficiency of BPA removal was 87.06%.

Conclusion: The results showed that the adsorption process using the modified adsorbent is able to remove the bisphenol A with relatively high efficiency. This method can also be used to treat wastewater from oil and petrochemical industries containing phenolic compounds.

Keywords: Adsorption Process; Bisphenol A; Aloe Vera; Aqueous Solutions

بررسی کارایی پودر آلوتئورای اصلاح شده با اسید سولفوریک در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی

محمد رضا سمرقندی^۱، عبدالله درگاهی^{۲*}، حسن ذوالقدر نسب^۱، رحیم موسوی^۱، علی پی خوشیان^۱

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۱۵۹۷۶۰۷ ایمیل: a.dargahi29@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: فنل یکی از آلاینده‌های آلی موجود در پساب صنایع بوده و به شدت برای انسان و محیط زیست سمی است و بنابراین قبل از تخلیه آن به محیط زیست، باید مورد تصفیه قرار گیرد. هدف از این مطالعه بررسی مقایسه ای کارایی پودر آلوتئورای اصلاح شده با اسید سولفوریک در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی می‌باشد.

روش کار: این تحقیق به روش آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. ابتدا گیاه آلوتئورای تهیه و برگ این گیاه چندین بار با آب مقطر برای حذف ناخالصی‌های موجود شسته شد و در فور در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و با الک استاندارد ASTM با مش ۵۰ دانه‌بندی گردید. تغییرات pH (۱۱-۳)، مقدار جاذب (۵-۱ g/L)، زمان تماس (۹۰-۱۰ min) و غلظت بیس فنل A (۵۰-۱۰ mg/L) بررسی شد. بهینه سازی آزمایشات و تحلیل داده ها در فرایند جذب جهت حذف بیس فنل A با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب میزان جذب ترکیب فنلی افزایش می‌یابد. حداکثر جذب بیس فنل A در pH برابر با ۳ و غلظت اولیه بیس فنل A ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. بر اساس آنالیز واریانس نتایج آزمایشات از بین مدل‌های مختلف، مدل درجه دوم (Quadratic) جهت برآورد حذف بیس فنل A توسط فرایند جذب با جاذب اصلاح شده مورد بررسی انتخاب شد. ضریب رگرسیون خطی (R^2) بین آزمایشات و مقادیر مختلف پاسخ در مدل ۰/۹۶ بود. مقدار بهینه برای متغیرهای مورد بررسی شامل pH=۶، دوز جاذب: ۴/۲ g/L، زمان تماس: ۶۵ min و غلظت بیس فنل A برابر ۴۰ mg/L بدست آمد که در این شرایط راندمان حذف BPA برابر ۸۷/۰۶ درصد بدست آمد. **نتیجه گیری:** نتایج بدست آمده نشان داد که فرایند جذب با جاذب اصلاح شده قادر به حذف بیس فنل A با راندمان نسبتاً بالا می‌باشد. همچنین از این روش می‌توان برای تصفیه فاضلاب‌های صنایع نفت و پتروشیمی حاوی ترکیبات فنلی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: فرایند جذب، بیس فنل A، آلوتئورای، محلول‌های آبی

دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۱ پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۳۰

مقدمه

آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا آن را در دسته آلاینده‌های درجه اول قرار داده است (۱،۲). این ماده و مشتقات آن در صنایع متعددی از جمله صنایع تولید رزین و پلاستیک، رنگ، سموم دفع آفات، داروسازی،

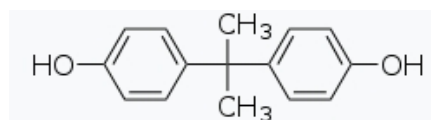
از میان آلاینده‌های مختلف که در بیشتر فاضلاب‌های خام صنعتی وجود دارد، فنل و مشتقات آن دارای اهمیت ویژه است. فنل از هیدروکربن‌هایی است که

شیشه‌های تغذیه نوزادان، تجهیزات پزشکی و دندانپزشکی (۸)، سب‌های محافظ لایه، رنگ‌های پودری، لنزهای اتوماتیک، پنجره‌های نوری، مواد ساختمانی، عدسی‌های گرد، لنزهای چشمی و کاغذهای حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹). بیشترین غلظت BPA مربوط به فاضلاب خام کارخانه تولید پلی‌کربنات و حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد و شیرابه محل دفن زباله‌های خطرناک، در حدود ۱۷/۲ میلی‌گرم بر لیتر گزارش گردیده است (۱۰، ۱۱). این ماده موجب افزایش سرطان بیضه، پروستات و سینه، دیابت نوع ۲، کاهش باروری مردان، کاهش تعداد و فعالیت اسپرم، تغییر جنسیت حیوانات، ناهنجاری تکامل جنسی، تغییر در عملکرد غدد هیپوفیز و تیروئید، عوارض قلبی عروقی، کاهش عملکرد دستگاه ایمنی، و تأثیر منفی بر جنین می‌گردد (۱۲). تخلیه این ترکیب از طریق پساب صنایع مصرف‌کننده آن خطری جدی برای سلامتی موجودات زنده بخصوص انسان را سبب می‌شود.

به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل قبل از تخلیه به محیط ضروری است. به منظور حذف ترکیبات فنلی روش‌های متفاوت بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی به کار می‌رود. در بین روش‌های فیزیکی جذب سطحی شناخته‌شده‌ترین فرآیند می‌باشد. در این فرآیند جزء جذب‌شونده از سطح سیال حرکت کرده و بر سطح جذب که معمولاً متخلخل است، می‌نشیند و برای جذب بسیاری از آلاینده‌های موجود در مواد محلول بکار می‌رود (۱۳، ۱۴). در سال‌های اخیر محققین به استفاده از جاذب‌های طبیعی کم هزینه جایگزین به‌منظور تولید کربن فعال روی آورده‌اند (۱۵).

آلوه‌ورا گیاهی است با نام علمی Aloe Vera از سرده سیگل‌ها که محدودیت‌های آبی و خاکی و شرایط سخت اقلیمی را به راحتی تحمل می‌کند و در مناطق گرمسیری و نیمه گرمسیری وجود دارد. ترکیبات مهم گیاه آلوه‌ورا شامل قندها از جمله:

پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی، معادن زغال سنگ، صنایع فولاد و آلومینیوم و سرب، شوینده‌ها، منسوجات مصنوعی و چرم‌سازی کاربرد دارد و لذا به‌عنوان یک آلاینده مهم در فاضلاب صنایع مذکور مطرح است (۳). در مواد ضدعفونی‌کننده و پاک‌کننده، دود سیگار و دود آگزوز وسایل نقلیه نیز مقادیری از فنل یافت می‌شود (۴). بدلیل سمیت بالای آروماتیک‌های چندهسته‌ای و ترکیبات فنلی، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حد مجاز آن‌ها در آب آشامیدنی را کمتر از ۰/۱ میکروگرم بر لیتر توصیه می‌نماید. به دلایل مشابه، سازمان بهداشت جهانی (WHO) پس از EPA در همان سال تراز حداکثر غلظت مجاز فنل در آب آشامیدنی را ۱ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است (۵). ۲-۲ بیس (۴) هیدروکسی فنیل) روپان یا BPA برای اولین بار در سال ۱۸۹۱، از واکنش بین دو مولکول فنل و یک مولکول استن در حضور کاتالیزور هیدروژن کلرید، توسط یک شیمیدان روسی به نام الکساندر دیانین، ساخته شد و مهمترین ترکیب در خانواده بیس فنل‌ها به‌شمار می‌رود (۶). BPA مهمترین ماده در خانواده بیس فنل‌ها به شمار می‌رود. این ترکیب ماده جامد سفیدرنگی است که مولکول آن شامل دو گروه فنلی متصل به اتم کربن مرکزی مولکول پروپان می‌باشد و فرمول شیمیایی آن به صورت $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ است. شکل ۱ ساختار شیمیایی بیس فنل را نشان می‌دهد (۷).



شکل ۱. ساختار شیمیایی بیس فنل A

BPA به عنوان یک مونومر پلی‌کربنات و اپوکسی رزین، به مقدار قابل توجهی در تولید ظروف یکبار مصرف، پوشش داخلی قوطی‌های کنسرو، بسته‌بندی مواد غذایی، بطری‌های نگهداری آب و آب معدنی،

گلوکز، مانوز و سلولز، آنزیم‌ها از جمله: اکسیداز، آمیلاز و کاتالاز و مواد معدنی مانند: کلسیم، سدیم، منیزیم، روی، مس و می‌باشند. ژله شفاف و سفیدی از قسمت‌های داخلی برگ‌های آلوئه‌ورا ترشح می‌شود که خاصیت دارویی دارد. زائادات آلوئه‌ورا در صورت عدم استفاده به‌صورت یک ماده زاید دفع می‌شود. بنابراین استفاده از این جاذب در حذف ترکیبات فنلی می‌تواند مفید باشد. همچنین به منظور افزایش قابلیت جذب، ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص جاذب‌ها عمل فعال‌سازی و اصلاح آن‌ها به‌روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (۱۷، ۱۶). در این زمینه اصلاح با اسید، افزایش سطح ویژه جاذب و به دنبال آن افزایش ظرفیت جذب را نشان داده است (۱۸). هدف این پژوهش مقایسه کارایی گیاه آلوئه‌ورای اصلاح شده با اسید سولفوریک در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی بود.

روش کار

این تحقیق از نوع مطالعات تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. آزمایشات به‌طور ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه بیس فنل A و دوز جاذب انجام گرفت. سپس میزان بیس فنل A باقی مانده در محلول‌ها، پس از انجام واکنش، براساس کتاب استاندارد متد و با استفاده از دستورالعمل 5530D، با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل DR 6000, HACH, USA) در طول موج ۵۰۰ nm اندازه‌گیری شد (۱۹). خصوصیات جاذب مورد استفاده در فرایند جذب آنالیز گردید. بدین منظور خصوصیات جاذب مورد مطالعه با آنالیزهای دستگاهی مختلف نظیر FTIR و XRD (Rigaku RINT2200, Japan) تعیین شد. کارایی این سیستم در هر آزمایش طی مراحل زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام کار ۴ متغیر از متغیرهای اصلی و تاثیرگذار بر کارایی فرایند، شامل؛ pH، زمان تماس، دوز جاذب

و غلظت اولیه بیس فنل A مورد بررسی قرار گرفت. هر کدام از این متغیرها از نظر کمی در ۵ سطح مختلف با استفاده از طرح آزمایش آماری مرکب مرکزی توسط نرم افزار طراحی آزمایش (Minitab-16) تعیین گردیدند. با این بررسی‌ها می‌توان میزان و نحوه تاثیرگذاری هر یک از متغیرها را بر روی کارایی فرایند مشخص نمود. بدین ترتیب که ابتدا مهمترین پارامترهای فرایندی که در مقالات معتبر مرتبط گزارش شده‌اند شامل؛ (۱) دوز جاذب (۱-۵ g/L)، (۲) pH (۳-۱۱)، (۳) غلظت اولیه بیس فنل A (۱۰-۵۰ mg/L) و (۴) زمان تماس (۱۰-۹۰ min) بر روی کارایی حذف بیس فنل A در یک راکتور ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از نمونه‌هایی که بصورت دستی و در آزمایشگاه ساخته شده‌اند، استفاده گردید. pH محلول با استفاده از اسیدسولفوریک و سود ۱ نرمال تنظیم شد. در طی انجام فرایند در فرایند جذب، در فواصل زمانی مختلف نمونه‌هایی از راکتور برداشت شده و غلظت بیس فنل A در طول موج ۵۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV تعیین گردید. در این مرحله اثر کلیه متغیرهای مورد نظر، در محدوده‌های ذکر شده بر کارایی راکتور در حذف ترکیبات فنلی بررسی شد. پس از گذشت مدت زمان‌های مورد نظر، حدود ۱۰ cc از نمونه را برداشته و پس از صاف‌شدن از طریق کاغذ صافی ۰/۴۵ μm، غلظت بیس فنل A مورد سنجش قرار گرفته و کارایی فرایند از طریق معادله ۱ محاسبه شد.

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی غلظت بیس فنل A در یک زمان مشخص طی فرایند جذب و R = راندمان حذف بیس فنل A در محلول (%) می‌باشند.

آماده‌سازی جاذب

گیاه آلوه‌ورا تهیه و برگ این گیاه چندین بار با آب مقطر برای حذف ناخالصی‌های موجود شسته خواهد شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون و دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار خواهد گرفت. ماده حاصل خرد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل اسیدسولفوریک ۰/۴ مولار قرار خواهد گرفت. سپس ماده حاصل توسط آب دیونیزه برای حذف باقی‌مانده اسید تا رسیدن به pH خنثی شسته خواهد شد و مجدداً به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار خواهد گرفت تا کاملاً خشک شود. در نهایت جاذب به دست آمده توسط الک‌های استاندارد ASTM با مش ۵۰ جداسازی خواهد شد.

طراحی آزمایشات

روش رویه پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرایندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این روش، از نمونه‌ها و داده‌های به دست آمده یک چندجمله‌ای را ایجاد می‌کند و روابط بین این داده‌ها را توضیح می‌دهد.

حال برای آنالیز و ایجاد چندجمله‌ای در این روش، از مدل‌های آماری مختلف نظیر CCD، BOX-Benkan و... استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر، طراحی آماری آزمایشات و تحلیل داده‌ها در فرایند جذب با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم افزار آماری Design Expert-11 انجام گردید. طراحی آزمایشات با رویکرد CCD به عنوان قوی‌ترین و موثرترین زیرگروه روش رویه پاسخ (RSM) شناخته می‌شود (۲۰). با توجه به جدول ۱، دامنه و سطوح متغیرها برای جاذب مورد مطالعه در ۵ سطح مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس CCD، تعداد ۲۷ آزمایش طراحی گردید. داده‌های به دست آمده از پاسخ‌های مدل RSM با استفاده از روش آنالیز واریانس (ANOVA) محاسبه شده است. کیفیت برازش اسمی معادله چند اسمی با استفاده از ضرایب به دست آمده R^2 و مقادیر R^2 متعادل شده^۱ مورد ارزیابی قرار گرفت تا مناسبت مدل سنجیده شود. $p < 0.05$ به عنوان معنی‌داری مناسب در نظر گرفته شد.

جدول ۱. محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل

Factor	Name	Units	Low	High	- α	+ α
A	Time	min	30	70	10.0	90.0
B	pH	-	5	9	3.0	11.0
C	Absorbent	g/L	2	4	1.0	5.0
D	Concentration	mg/L	20	40	10.0	50.0

یافته‌ها و بحث

تعیین مشخصات جاذب اصلاح شده

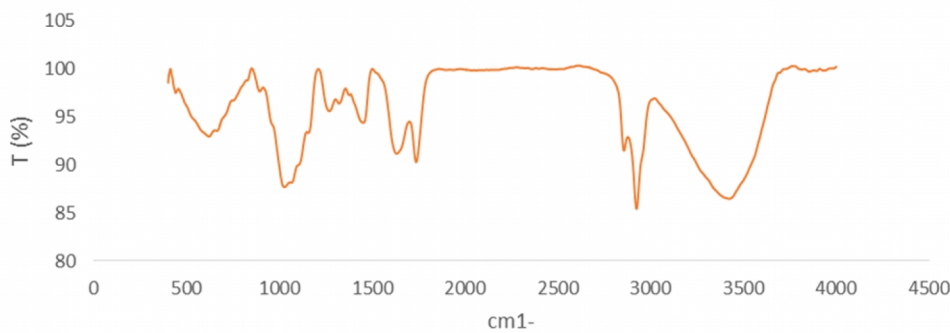
برای شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از طیف FTIR استفاده می‌شود (شکل ۲). این گروه‌های عاملی یکی از دلایل انجام فرایند جذب و یا مانعی برای انجام آن می‌باشند (۲۱). همانطور که نتایج نشان می‌دهد طیف‌های 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} مربوط به مواد معدنی موجود در جاذب

مانند کربنات، فسفات، سولفات و نیترات می‌باشد. جاذب اصلاح شده دارای گروه‌های عاملی مختلفی مانند آمین‌ها، الکل‌ها، کربونیل و هیدروکسیل می‌باشد (۲۲). طیف 3200 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مربوط به ناحیه کششی گروه‌های عاملی O-H و N-H (۲۳)، طیف 2400 cm^{-1} تا 2950 cm^{-1} مربوط به ناحیه کششی C-H و پیک‌های در محدوده 2999 cm^{-1} تا 3449 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل و آمین

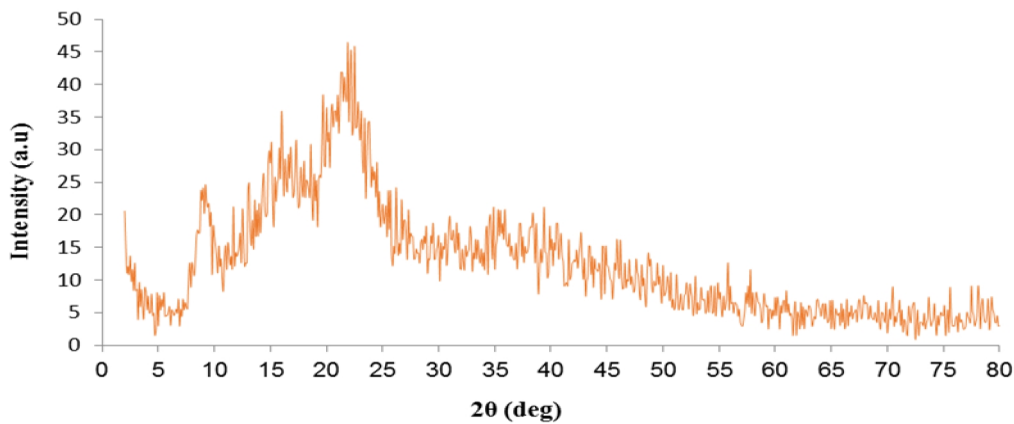
¹ Adjusted-R²

تولیدی را نشان می‌دهد. تصویر XRD بدست آمده از جاذب اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. یخش‌های بلوری از رسوبات با پیک شفاف ترکیبات Calcium Oxide (SiO_2) و Calcium Carbonate به خوبی در سطح جاذب شناخته شده است.

می‌باشد. همچنین پیک‌های 2196cm^{-1} و 2928cm^{-1} نشانگر وجود گروه C-H و دو پیک 1594cm^{-1} و 1655cm^{-1} وجود گروه عاملی آمین را نشان می‌دهد. پیک 1649cm^{-1} وجود گروه کربونیل بر روی سطح جاذب را اثبات می‌کند. با توجه به نتایج، وجود شیفت‌ها و کوتاه‌شدن و پهن‌شدن پیک‌ها بعد از انجام فرایند جذب، وجود جذب ترکیبات فنلی بر روی جاذب



شکل ۲. تصویر FTIR از جاذب تهیه شده از پودر آلئوهورای اصلاح شده با اسید سولفوریک



شکل ۳. تصویر XRD از جاذب تهیه شده از پودر آلئوهورای اصلاح شده با اسید سولفوریک

شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، بازده فرآیند جذب توسط جاذب آلئورا در حذف بیس فنل A با توجه به تغییرات ایجاد شده در شرایط تجربی به ترتیب از ۴۲ الی ۹۳ درصد و ۶۳ الی ۹۸ درصد متغیر می‌باشد.

مدل سازی فرایند با روش CCD

در این بخش از مطالعه، بر اساس خلاصه طراحی آزمایش صورت گرفته در جدول ۲، طراحی آزمایش صورت گرفت و تعداد ۲۷ مرحله آزمایش طراحی شد. در جدول ۲، مراحل انجام آزمایش به همراه نتایج بدست آمده در هر مرحله از آزمایش، ارائه

جدول ۲. نتایج آزمایشات صورت گرفته برای پاسخ‌های مورد مطالعه

Std	Run	A: Time min	B: pH -	C: Absorbent g/L	D: Concentration mg/L	BPA %
2	1	70	5	2	20	54
25	2	50	7	3	30	72
8	3	70	9	4	20	64
20	4	50	11	3	30	76
14	5	70	5	4	40	87
21	6	50	7	1	30	58
22	7	50	7	5	30	77
13	8	30	5	4	40	84
10	9	70	5	2	40	68
16	10	70	9	4	40	93
23	11	50	7	3	10	42
27	12	50	7	3	30	78
15	13	30	9	4	40	79
6	14	70	5	4	20	68
19	15	50	3	3	30	67
4	16	70	9	2	20	58
24	17	50	7	3	50	79
17	18	10	7	3	30	64
12	19	70	9	2	40	78
26	20	50	7	3	30	71
3	21	30	9	2	20	50
5	22	30	5	4	20	66
1	23	30	5	2	20	46
9	24	30	5	2	40	63
18	25	90	7	3	30	69
11	26	30	9	2	40	75
7	27	30	9	4	20	63

کنترل معنی‌دار بودن و برآزش مدل از آنالیز ANOVA استفاده گردید. نتایج آنالیز ANOVA با مقادیر F-values و p-values هر عبارت مدل برای جاذب مورد بررسی در حذف بیس فنل A در جدول ۴ آمده است. در آنالیز آماری ANOVA، درجه معنی‌داری p-value برای تعیین معنی‌داری مدل در هر پاسخ نشان داده شده است. مقادیر $p(0/0001)$ حذف رنگ دال بر این امر است که جملات در مدل‌های مورد بحث معنی دار می‌باشند ($p < 0/05$). ضریب رگرسیون خطی (R^2) بین آزمایشات و مقادیر مختلف پاسخ در مدل بالای ۰/۹ بود.

طراحی ترکیب مرکزی (CCD) جهت یافتن ارتباط بین پاسخ‌های فرایند و متغیرها مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۳ مدل‌ها را با فاکتورهای کدگذاری شده و همچنین جدول ۴ نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای پاسخ مورد نظر با جاذب مورد بررسی جهت حذف بیس فنل A را بیان می‌کند. مطابق محاسبات صورت گرفته، مقادیر حذف بیس فنل A بدست آمده از آزمایشات با مدل درجه دوم^۱ تناسب داشت. بنابراین مدل مذکور به عنوان مدل انتخاب شده در مطالعه حاضر مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. برای

¹ Quadratic

جدول ۳. خلاصه مدل برای ترکیبات فنلی مورد بررسی در برنامه Design Expert

پاسخ	معادلات معنادار برای پاسخ مورد نظر	نوع مدل	R^2	Adj. R^2	انحراف استاندارد	CV	PRESS
بیس فنل A	+73.67 +2.25 A +1.75 B +6.25 +73.67 C +9.67 D +0.5000 AB -0.2500 AC +0.3750 AD -2.25 BC +1.37 BD +0.3750 CD -1.46 A ² - 0.2083 B ² -1.21 C ² -2.96 D ²	Quadratic	0.96	0.9136	3.58	5.23	786.9

جدول ۴. نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند جذب در حذف بیس فنل A

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	3710.66	14	265.05	20.64	< 0.0001	significant
A-Time	121.50	1	121.50	9.46	0.0096	
B-pH	73.50	1	73.50	5.72	0.0340	
C-Absorbent	937.50	1	937.50	73.01	< 0.0001	
D-Concentration	2242.67	1	2242.67	174.66	< 0.0001	
AB	4.00	1	4.00	0.3115	0.5870	
AC	1.0000	1	1.0000	0.0779	0.7849	
AD	2.25	1	2.25	0.1752	0.6829	
BC	81.00	1	81.00	6.31	0.0273	
BD	30.25	1	30.25	2.36	0.1507	
CD	2.25	1	2.25	0.1752	0.6829	
A ²	45.37	1	45.37	3.53	0.0846	
B ²	0.9259	1	0.9259	0.0721	0.7928	
C ²	31.15	1	31.15	2.43	0.1453	
D ²	186.70	1	186.70	14.54	0.0025	
Residual	154.08	12	12.84			
Lack of Fit	125.42	10	12.54	0.8750	0.6427	not significant
Pure Error	28.67	2	14.33			
Cor Total	3864.74	26				

بهینه‌سازی فرایند و اعتبارسنجی مدل

بهینه‌سازی گرافیکی یک نقشه چند لایه به منظور نشان دادن مناطقی است که در آن مقادیر پاسخ که به عنوان معیار در نظر گرفته شده بدست می‌آید. منطقه بهینه بر اساس متغیر حذف بیس فنل A که به‌عنوان معیار برای جذب مورد بررسی در نظر گرفته شده‌اند شناسایی می‌شود. شکل ۴ بهینه‌سازی گرافیکی در زمان تماس و pH را با دوز جذب ثابت (۴/۲ g/L) و غلظت ثابت ترکیبات فنلی (۳۹/۹۵ mg/L) نشان می‌دهد. این شکل بیان‌کننده مقادیر مختلف پاسخ (ناحیه تیره) در فضای متغیرها می‌باشد. نواحی زرد رنگ بیانگر مناطقی‌اند که مقادیر پاسخ مورد نظر را در دوز ثابت جذب (۴/۲ g/L) تأمین می‌کنند. به منظور بررسی دقت و صحت مدل، یک نقطه بین منطقه بهینه انتخاب شد (شرایط بوسیله پرچم در شکل ۴ نشان داده شده‌اند). با توجه به شکل، زمان تماس بهینه و pH بهینه برای ترکیب فنلی مورد بررسی به ترتیب ۶۴/۷۷ min و ۶/۰۵ بدست آمد. بر اساس شکل ۴ مقدار بهینه حذف بیس فنل A توسط جذب مورد بررسی برابر ۸۷/۰۶ درصد بدست آمد.

بررسی کفایت مدل

اولین آزمون، بررسی نمودار تابع نرمال باقی‌مانده‌ها است که در شکل ۵ (الف) نمایش داده شده است. اختلاف میان اعداد حاصل از آزمایش و اعداد برازش‌شده توسط مدل را باقی‌مانده می‌نامند. نقاط حاصل از آزمایش باید بر روی یک خط مستقیم قرار بگیرند تا نشان‌دهنده نرمال بودن داده باشد، این خط مستقیم معمولاً بر مبنای مشاهده نظری و ترجیحاً با تاکید بر نقاط مرکزی تا انتهای داده می‌شود. نقاط تقریباً در امتداد یک خط مستقیم قرار دارند و در نتیجه به طور شهودی می‌توان نتیجه گرفت که باقی‌مانده دارای توزیع نرمال می‌باشد. نحوه تغییرات باقی‌مانده استودنت در مقابل مقادیر برازش شده (پیش‌بینی‌شده) در شکل ۵ (ب) ارائه شده است. در این نمودار نقاط باید به صورت اتفاقی توزیع شده باشند، همان‌طور که مشاهده می‌شود نقاط از یک الگوی خاص پراکندگی تصادفی تبعیت می‌کنند. در نمودار ثابت بودن واریانس بین نمونه‌ها (شکل ۵ (ب)) تغییرات باقی‌مانده‌ها از روند خاصی پیروی نمی‌کند و این مسئله نشان‌دهنده ثابت بودن بین واریانس‌ها می‌باشد. شکل ۵ (ج)، نمودار مقادیر باقی‌مانده در مقابل شماره آزمایش آورده شده است. نمودار خطا

انجام داد یا آن‌ها را بلوک‌بندی کرد. شکل ۵ (ج) بیانگر این است که داده‌ها به صورت تصادفی پراکنده شده و هیچ یک از داده‌ها از محدوده انحراف معیار خارج نشده‌اند. بدین ترتیب می‌توان نتیجه‌گیری نمود که مدل Quadratic که در جدول ۳ ارائه شده است معنی‌دار بوده و دارای کفایت می‌باشد.

بر حسب ترتیب انجام آزمایش نشان‌دهنده خطاهای مخفی و تاثیر گذار بر روی پاسخ است. در حالت عادی این نمودار باید از الگوی تصادفی پیروی کند. وجود روند خاص در این نمودار نشان می‌دهد که یک فاکتور مربوط به زمان روی پاسخ تاثیر دارد و برای رفع این عیب باید آزمایشات را با ترتیب تصادفی

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Overlay Plot

BPA

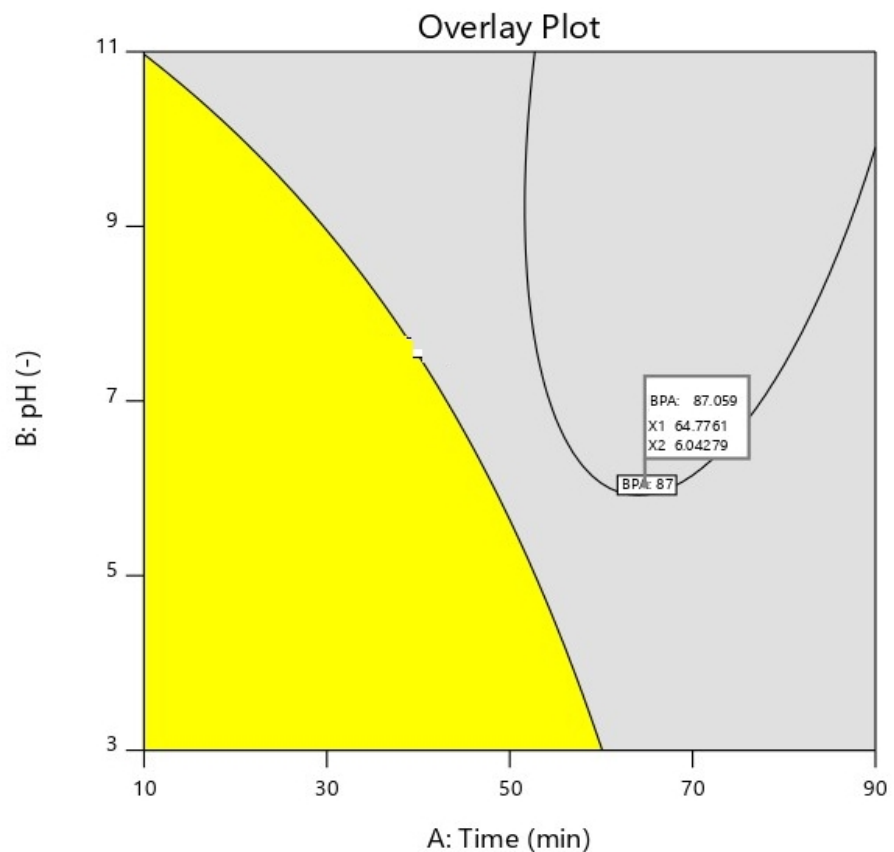
X1 = A: Time

X2 = B: pH

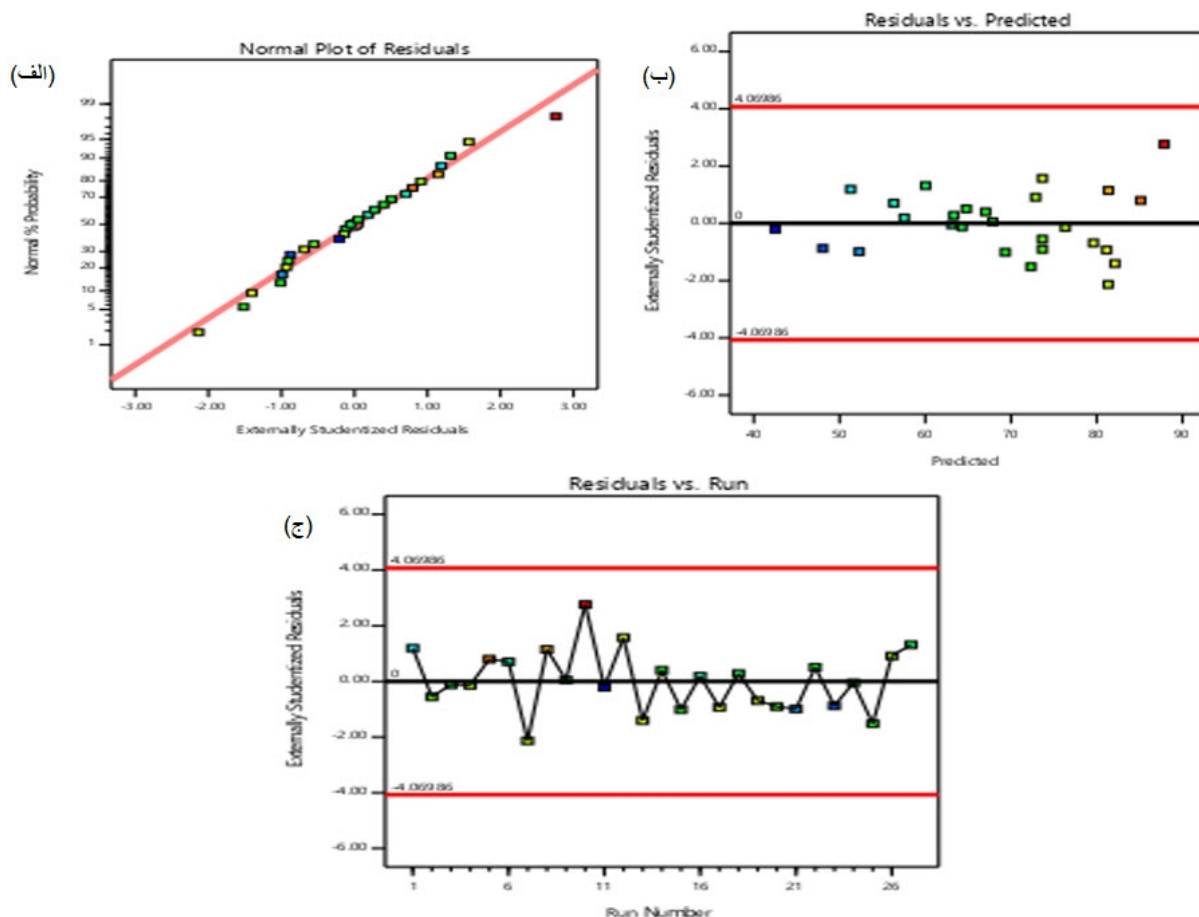
Actual Factors

C: Absorbent = 4.19948

D: Concentration = 39.9547



شکل ۴. پلات همپوشانی برای مناطق بهینه در فرایند جذب بیس فنل A



شکل ۵. (الف) نمودار نرمال بودن باقیمانده‌ها (ب) نمودار مقادیر باقیمانده در مقابل مقادیر پیش بینی شده و (ج) نمودار مقادیر باقی‌مانده در مقابل شماره آزمایش برای جذب مورد بررسی در حذف بیس فنل A

تأثیر پارامترهای اصلی در کارایی فرایند جذب

این مطالعه به منظور بررسی توانایی فرایند جذب توسط جاذب ساخته شده از پودر آلوتیورای اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک در حذف بیس فنل A و تعیین اثر متغیرهای مؤثر بر کارایی حذف بیس فنل A صورت گرفت. بدین منظور تغییرات pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه بیس فنل A و زمان تماس به‌عنوان متغیرهای اصلی مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولیدشده توسط مدل، نمودارهای سه‌بعدی بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه گردیدند. شکل ۶ نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی مربوط به بازده حذف بیس فنل A

به‌صورت تابعی از pH اولیه محیط (۳-۱۱)، غلظت بیس فنل A (۵۰-۱۰ mg/L)، دوز جاذب (۵-۱ g/L) و زمان تماس (۹۰-۱۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. غلظت اولیه آلاینده یکی از مهمترین فاکتورهای مؤثر بر فرایند جذب می‌باشد، بدین منظور غلظت‌های متفاوتی (۵۰-۱۰ mg/L) از بیس فنل A در فرایند جذب به وسیله جاذب اصلاح شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A از ۱۰ به ۵۰ mg/L، مقدار بیس فنل A جذب‌شده نیز کاهش می‌یابد، به نحوی که می‌توان گفت کارایی حذف فرایند تحت تاثیر غلظت اولیه ترکیب فنلی می‌باشد. به طور کلی با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرایند در حذف بیس فنل A کاهش یافت. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر بیس فنل A،

مکان‌های جذب کافی با بیشترین توانایی جذب برای حذف مولکول‌های ترکیب فنلی در دسترس می‌باشد و در حالی که در غلظت‌های بالاتر نسبت تعداد مولکول‌های ترکیب فنلی به مکان‌های جذب در دسترس بالاتر بوده و در نتیجه میزان حذف ترکیب فنلی کاهش می‌یابد (۲۴).

بلاک و همکاران مطالعه‌ای در مورد چگونگی اثر غلظت اولیه بر روی میزان حذف بیس فنل A انجام دادند. نتایج نشان داد که غلظت اولیه بیس فنل A پارامتر موثری بر میزان حذف بیس فنل A توسط جاذب می‌باشد. اثر فاکتور غلظت اولیه ترکیب فنلی به رابطه فوری بین غلظت ترکیب فنلی و نقاط موجود در سطح جاذب وابستگی دارد. بطور کلی با افزایش غلظت بیس فنل A میزان حذف آن کاهش می‌یابد. آن‌ها دلیل این رخداد را اشباع شدن نقاط جذب روی جاذب اعلام کردند. در غلظت‌های پایین، نقاط فعال اشغال نشده وجود خواهد داشت و هنگامی که غلظت بیس فنل A افزایش یابد، نقاط فعال مورد نیاز برای جذب این ترکیب فنلی کم خواهد شد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این نیز می‌تواند به دلیل افزایش نیروی رانشی برای انتقال جرم در غلظت‌های اولیه بیس فنل A می‌باشد (۲۵). این مطالعه نیز می‌تواند تاییدی بر نتایج مطالعه حاضر باشد.

در مطالعه دیگر بلاک و همکاران از بیومس زائدات کلزا برای حذف بیس فنل A استفاده کردند. غلظت‌های مورد استفاده بین ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت BPA میزان جذب کاهش پیدا می‌کند ولی میزان BPA جذب شده به ازای هر گرم افزایش می‌یابد بطوری که وقتی غلظت BPA از ۲۵ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد میزان رنگ جذب شده از ۹۸ درصد به ۶۵ درصد کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه به ازای یک مقدار مشخص از یک جاذب، محل‌های جذب ثابت می‌باشد، بنابراین با افزایش غلظت اولیه BPA کارایی

حذف کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر با افزایش غلظت BPA از یک حد، بخاطر اشباع شدن مکان‌های جذب جاذب، جذبی صورت نگرفته و میزان BPA باقی‌مانده در محلول آبی بیشتر خواهد بود. همچنین کاهش نسبت باقی‌مانده BPA به غلظت اولیه BPA را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش در اثر افزایش غلظت اولیه BPA مربوط دانست که بین مولکول‌های فنل دافعه ایجاد کرده و از جذب BPA روی جاذب جلوگیری می‌شود که با مطالعه حاضر کاملاً همخوانی دارد (۲۶).

مقدار pH محلول یکی از عواملی است که با تاثیر بر تمایل سطح جاذب به رنگ موجب تغییرات در کارایی جاذب‌ها می‌شود. در این راستا در این مرحله از انجام آزمایشات، تاثیر pH های مختلف (۱۱-۳) بر کارایی فرایند جذب بیس فنل A مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با نتایج در هنگامی که از جاذب اصلاح شده در فرایند استفاده گردید بیشترین کارایی حذف بیس فنل A در pH برابر ۳ مشاهده شد. از سوی دیگر کمترین کارایی جاذب‌ها در حذف در pH معادل ۱۱ بود. بنابراین به صورت کلی می‌توان گفت که با افزایش pH محلول در طی استفاده از جاذب اصلاح شده بازده حذف تا حدی کاهش داشته است که موضوع می‌تواند به دلیل افزایش بار مثبت روی جاذب‌ها در pH های پایین‌تر باشد، زیرا در pH محلول پایین بار مثبت روی جاذب به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمینو و هیدروکسیل افزایش می‌یابد و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی مناسبی میان جاذب و ترکیب فنلی ایجاد می‌گردد (۲۷).

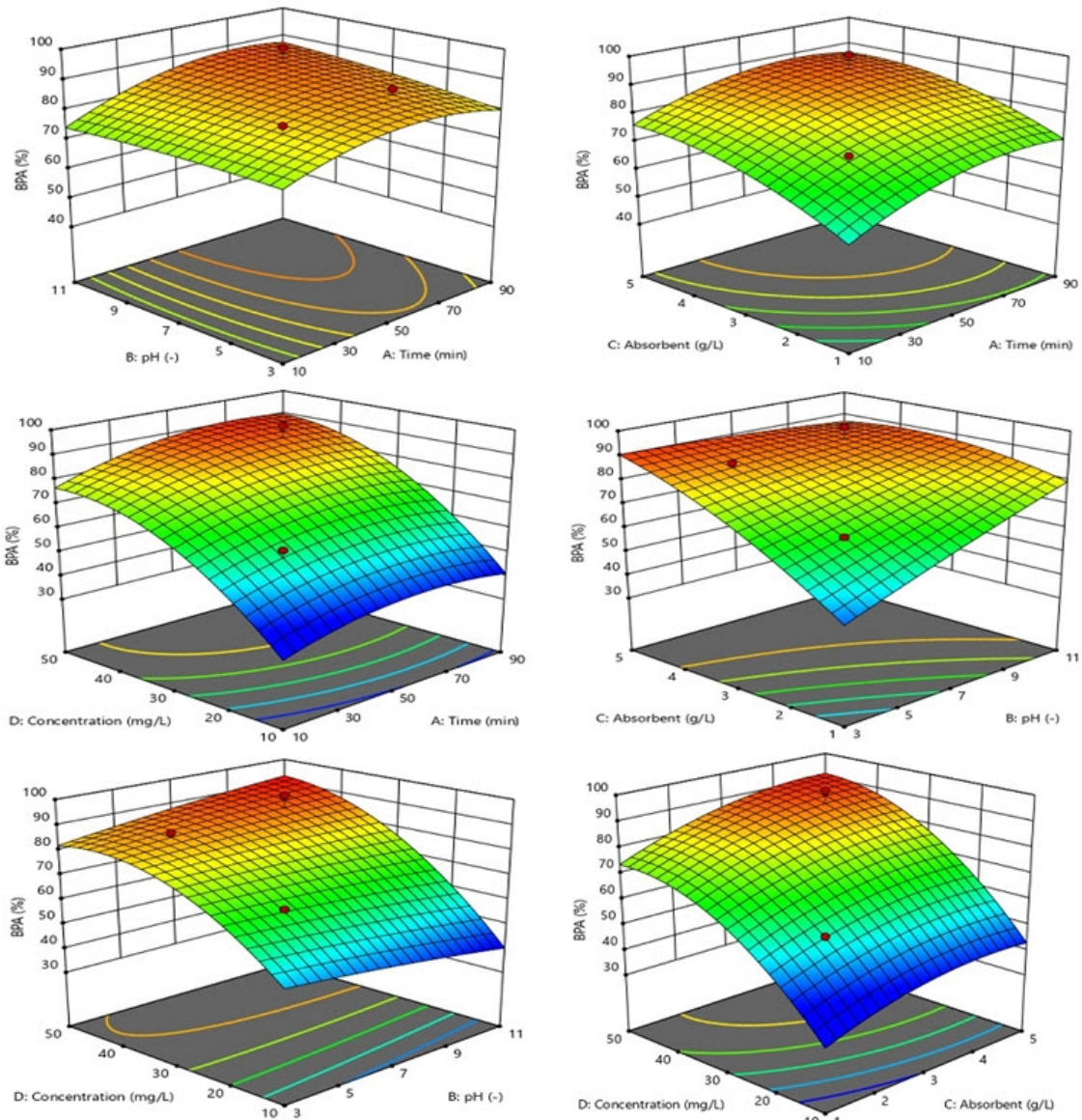
زمان تماس محلول با جاذب از جمله مهمترین پارامترهای موثر بر کاربردهای عملی فرایند جذب است. تعیین زمان تعادل یکی از مشخصه‌های مهم و اساسی در کاربرد معادلات ایزوترم جذب است. از طرفی، برای آزمایش‌های ایزوترم جذب، از تغییر جرم در غلظت و دمای ثابت یا از تغییر غلظت در مقدار جرم و دمای ثابت استفاده می‌شود. زمان

تماس و تعیین زمان تماس بهینه در فرایند جذب از جنبه‌های مختلف نظیر کاربردهای اقتصادی در تصفیه‌خانه‌های آب یا فاضلاب مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. لذا در این مطالعه تأثیر زمان تماس (۹۰-۱۰ min) بر کارایی جاذب اصلاح شده در حذف بیس فنل A مورد مطالعه قرار گرفت و زمان تماس بهینه برای هر یک ترکیب فنلی تعیین گردید. مطابق نتایج ضمن استفاده از جاذب اصلاح شده ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف بیس فنل A توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد و با سرعتی کندتر به حالت تعادل می‌رسد. علت این پدیده را می‌توان با کامل شدن ظرفیت جذب توسط جاذب مرتبط دانست. زیرا با اشباع شدن جاذب‌ها، میزان جذب بیس فنل A از محلول کاهش می‌یابد و دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل می‌رسند. نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه هاشمی و همکاران مطابقت دارد (۲۷).

غلظت جاذب یکی از مشخصه‌های مهم در روند جذب بیس فنل A می‌باشد. غلظت جاذب تعیین‌کننده ظرفیت جذب اصلاح شده در مطالعه حاضر برای یک غلظت اولیه مشخص از بیس فنل A می‌باشد. همانگونه که ملاحظه می‌گردد به طور کلی با افزایش غلظت جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر کارایی فرایند افزایش یافت. این نتیجه بدین صورت قابل تفسیر است که با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های در دسترس به منظور انجام فرایند جذب افزایش می‌یابد لذا کارایی فرایند در حذف آلاینده افزایش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت با افزایش مقدار جاذب، سطح جذب و میزان دسترسی مولکول‌های ترکیبات فنلی به

مکان‌های جذب افزایش می‌یابد. بنابراین میزان حذف ترکیب فنلی نیز افزایش می‌یابد، در عین حال با توجه به اینکه اثر پارامتر جذب در غلظت‌های ثابت ترکیب فنلی بررسی می‌شود می‌توان گفت با توزیع مولکول‌های ترکیب فنلی بین سطح بیشتری از جاذب مقدار ترکیب فنلی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. زو^۱ و همکاران مطالعه‌ای در مورد حذف رنگ‌های راکتیو و اسیدی شامل قرمز اسیدی ۷۴ و آبی راکتیو ۲۴ بوسیله ساقه گندم اصلاح شده انجام دادند. آن‌ها دوز جاذب را بین ۰/۲ تا ۸ گرم در لیتر انتخاب کرده بودند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزایش مقدار دوز جاذب میزان حذف هر دو رنگ افزایش یافت و دلیل این امر را مربوط به بیشتر شدن دسترسی به گروه‌های عاملی سطح در دوزهای بالا نسبت دادند. در مشاهدات آنان نیز بیان شد که با افزایش مقدار جاذب، میزان رنگ جذب شده به ازای جرم جاذب کاهش می‌یابد که تاییدکننده نتایج مطالعه حاضر بود (۲۸). نتایج مطالعه‌ای دیگری که به بررسی اثر دوز جاذب در حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی پرداخته شده بود نشان داد که با افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش تعداد نقاط جذب سطح جاذب، میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد و در نتیجه درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. مطالعه اثر دوز جاذب ایده موثر بودن یک جاذب توانایی یک رنگ برای جذب شدن با کمترین دوز جاذب و شناسایی توانایی رنگ از نقطه نظر اقتصادی را ارائه می‌دهد (۲۹).

^۱ Xu



شکل ۶. تصاویر مربوط به راندمان حذف بیس فنل A به عنوان تابعی از پارامترهای مختلف مورد بررسی

راندمان حذف بیس فنل A در فرایند جذب با کاهش pH و غلظت بیس فنل A، افزایش و با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، کاهش پیدا می‌کند. مقدار بهینه برای پارامترهای مورد بررسی شامل pH اولیه برابر ۶، دوز جاذب: ۴/۲ g/L، زمان تماس: ۶۵ min و غلظت بیس فنل A برابر ۴۰ mg/L بدست آمد. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد روش آماری CCD ابزاری مناسب و کارآمد جهت بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و پیش‌بینی میزان کارایی جذب بیس فنل A توسط فرایند جذب می‌باشد. بطور کلی نتایج

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که پارامترهای بهره‌برداری نقش اساسی در حذف بیس فنل A توسط فرآیند جذب ایفاء می‌نمایند و تعیین حالت بهینه و کنترل دقیق آنها باعث افزایش راندمان می‌گردد. در این مطالعه، بهینه‌سازی آزمایشات و تحلیل داده‌ها در فرآیند جذب با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام گردید. اطلاعات تجربی بدست آمده، طی تحلیل CCD با مدل درجه دوم (Quadratic) برازش گردید. نتایج نشان داد که

تشکر و قدردانی

این مطالعه حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان با کد طرح ۹۵۰۴۲۹۲۳۲۴ است که نویسندگان بدین طریق مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت تحقیقات و فناوری به عمل می‌آورند.

حاصل از مطالعه نشان داد که فرایند جذب می‌تواند بعنوان یک فرایند موثر در حذف ترکیبات فنلی و سایر آلئینده‌های مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

References

- 1-Agarwal B, Balomajumder C, Thakur PK. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon. *Chemical engineering journal*. 2013;228:655-64.
- 2-Shokoohi R, Movahedian H, Dargahi A, Jafari AJ, Parvaresh A. Survey on efficiency of BF/AS integrated biological system in phenol removal of wastewater. *Desalination & Water Treatment*. 2017 Jul 1;82:315-21.
- 3-Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008;143(1):48-67.
- 4-El-Hakim Daifullah A, El-Reefy S, Gad H. Adsorption of p-nitrophenol on Inshas incinerator ash and on the pyrolysis residue of animal bones. *Adsorption science & technology*. 1997;15(7):485-96.
- 5-Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):482-9.
- 6-Rubin BS. Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*. 2011;127(1):27-34.
- 7-Kim WB, Park KH, Lee JS. Coupled oxidative carbonylation of bisphenol-A and phenol into phenylcarbonate-ended polycarbonate precursors over a homogeneous Pd-Ce redox catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002;184(1):39-49.
- 8-Chen J, Huang X, Lee D. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. 2008;43(4):451-6.
- 9-Liu G, Ma J, Li X, Qin Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):1275-80.
- 10-Staples CA, Dome PB, Klecka GM, Oblock ST, Harris LR. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*. 1998;36(10):2149-73.
- 11-Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraiishi H, Nakasugi O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*. 2001;42(4):415-8.
- 12-Mol HG, Sunarto S, Steijger OM. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*. 2000;879(1):97-112.
- 13-Morgan DP. Recognition and management of pesticide poisonings: DIANE Publishing; 1989.
- 14-Fisher B. Pentachlorophenol: toxicology and environmental fate. *Journal of pesticide reform*:1991;11(1):1-5.
- 15-Chan W-C, Fu T-P. Mechanism of removing chlorophenolic compounds from solution by a water-insoluble cationic starch. *Journal of Polymer Research*. 1997;4(1):47-55.
- 16-Delval F, Crini G, Vebrel J. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. *Bioresource technology*. 2006;97(16):2173-81.
- 17-Mahvi A, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *American Journal of Applied Sciences*. 2004; 1(4): 321-326
- 18-Pajoooheshfar SP, Saeedi M. Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environment Research*. 2009;81(6):641-8.

- 19-Shokoohi R, Gillani RA, Mahmoudi MM, Dargahi A. Investigation of the efficiency of heterogeneous Fenton-like process using modified magnetic nanoparticles with sodium alginate in removing Bisphenol A from aquatic environments: kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*. 2018;101:185-92.
- 20-Samarghandi MR, Nemattollahi D, Asgari G, Shokoohi R, Ansari A, Dargahi A. Electrochemical process for 2, 4-D herbicide removal from aqueous solutions using stainless steel 316 and graphite Anodes: optimization using response surface methodology. *Separation science and technology*. 2019 Mar 4;54(4):478-93.
- 21-Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee BP, Guha AK. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007;299(1):146-52
- 22-Aytas S, Turkozu DA, Gok C. Biosorption of uranium (VI) by bi-functionalized low cost biocomposite adsorbent. *Desalination*. 2011;280(1-3):354-62.
- 23-Bansal M, Garg U, Singh D, Garg V. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of hazardous materials*. 2009;162(1):312-20.
- 24-Karbassi A, Barzegar H, Mesbahi G. Comparison of chitosan produced from shrimp shell as amayonnaise stabilizer with commercial chitosan and CMC. *Iranian journal of food science and technology*. 2005;2(3):67-79.
- 25-Balarak D, Mostafapour FK, Lee SM, Jeon C. Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Applied Chemistry for Engineering*. 2019;30(3):316-23.
- 26-Balarak D, Aghakhani M, Mahdavi Y, Joghataei A. Biosorption of Bisphenol A by Agricultural Waste: A Kinetic and Isothermic Study. *Qom University of Medical Sciences Journal*. 2017 Jun 10;11(4):90-101.
- 27-Hashemi F, Godini H, Khoramabadi GS, Mansouri L. Assessing performance of walnut green hull adsorbent in removal of phenol from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(2):265-76.
- 28-Xu X, Gao BY, Yue QY, Zhong QQ. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2010 Oct 15;182(1-3):1-9.
- 29-Salleh MA, Mahmoud DK, Karim WA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 2011 Oct 3;280(1-3):1-3.