

Research Paper

Efficiency Comparison of Conventional and Modified Rice Husk Ash in the Removal of Phenol from Aqueous Solutions: Isotherm, Kinetics and Thermodynamics Studies

Zahra Rezaei Gozal Abad¹, *Ahmad Alah Abadi², Ahmad Hosseini-Bandegharai^{3,4}, Ayoob Rastegar^{1,5}, Farzad Mohammadi⁵, Shahram Nazari⁶

1. Instructor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
3. Resercher, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
4. Instructor, Department of Engineering, Kashmar Branch, Islamic Azad University, Kashmar, Iran.
5. PhD. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
6. MSc, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.

Citation: Rezaei Gozal Abad Z, Alah Abadi A, Hosseini-Bandegharai A, Rastegar A, Mohammadi F, Nazari Sh. [Efficiency Comparison of Conventional and Modified Rice Husk Ash in the Removal of Phenol From Aqueous Solutions: Isotherm, Kinetics and Thermodynamics Studies (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(4):608-617.



Received: 2 may 2016

Accepted: 21 Aug. 2016

ABSTRACT

Backgrounds Phenol is known as a toxic and carcinogen compound in the environment. It also produces unpleasant taste and odor in water reservoirs. In this study, the efficiencies of modified and conventional rice husk ashes as low-cost adsorbents were compared regarding phenol removal from aqueous solutions.

Methods & Materials This study is an interventional laboratory research in which, at first carbonized rice husk was prepared at a temperature of 450°C. Then, to improve rice husk ash adsorption capacity, NH₄Cl was used for its modification. Then, the effects of physiochemical factors (pH, contact time, phenol concentration and adsorbent dose) on phenol removal were studied.

Results Findings showed that the phenol removal by modified and conventional rice husk ash was 94.85% and 52.8%, respectively. The adsorption process for both adsorbents followed Freundlich isotherm ($R^2 \geq 0.99$) and the pseudo-second order model ($R^2 > 0.99$). Maximum adsorption capacity based on Langmuir model for the modified and conventional husk rice ashes were 66.6 mg/g and 4.7 mg/g, respectively.

Conclusion Results indicated that efficiency of modified husk rice ash was more than that of the conventional type in phenol removal, causing less adsorbent consuming in the industrial treatment plants. Therefore, because of its availability and easy modification, it can be used in water and wastewater technology for phenol removal.

Keywords:

Rice husk ash, Chemical activation, Phenol, Adsorption

*** Corresponding Author:**

Ahmad Alah Abadi, PhD

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

Tel: +98 (915) 1713424

E-mail: ahmad_health@yahoo.com

مقایسه کارایی خاکستر سیوس برنج خام و اصلاح شده در حذف فنل از محلول های آبی: مطالعات سینتیک و ایزوترمی و ترمودینامیک

زهرا رشایی گزل آباد^۱، احمد اله آبادی^۲، احمد حسینی بندهمقرائی^۳، ایوب رستگار^۴، فرزاد محمدی^۵، شهرام نظری^۶

- ۱- مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی سبزوار، سبزوار، ایران.
- ۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی سبزوار، سبزوار، ایران.
- ۳- محقق، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی سبزوار، سبزوار، ایران.
- ۴- مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، واحد کاشمر، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشمر، ایران.
- ۵- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
- ۶- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۵
تاریخ پذیرش: ۲۱ مرداد ۱۳۹۵

اهداف: فنل یک ترکیب سمی و سرطان زا در محیط زیست شناخته شده است و موجب ایجاد بو و طعم ناخوشایند در مخازن آبی می شود. در این مطالعه به مقایسه کارایی خاکستر سیوس برنج اصلاح شده و اصلاح نشده به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف فنل از محلول آبی پرداخته شده است.

مواد و روش ها: این پژوهش مطالعه آزمایشگاهی و مداخله ای است. ابتدا سیوس برنج در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کربونیزه (خاکستر) شد و برای بهبود ظرفیت جذب خاکستر سیوس از NH_4Cl استفاده شد، سپس به تأثیر متغیرها (pH، زمان تماس، غلظت اولیه فنل، دوز جاذب) در حذف فنل پرداخته شد.

یافته ها: نتایج نشان داد میزان حذف فنل توسط خاکستر سیوس برنج اصلاح شده و اصلاح نشده به ترتیب ۸۵/۹۴ و ۵۲/۸ درصد بود. فرآیند جذب هر دو جاذب از مدل ایزوترم فروندلیچ یا $R^2 \geq 0.199$ و مدل سینتیکی درجه دوم $(R^2 \geq 0.199)$ تبعیت می کند. حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای مدل لاگمویر برای اصلاح شده mg/g ۶۶۶ و اصلاح نشده mg/g ۴۷۷ حاصل شد.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد کارایی خاکستر سیوس برنج اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده در حذف فنل کارایی بیشتری دارد که به نوبه خود سبب کاهش مصرف جاذب می شود. با توجه به قابلیت دسترسی بودن سیوس برنج و سادگی اصلاح آن، این جاذب را می توان در صنعت آب و فاضلاب برای حذف ترکیبات فنلی به کار برد.

کلیدواژه ها:

خاکستر سیوس برنج
ایزوترم و سینتیک، فنل،
جذب سطحی، کلراید
آمونیم

مقدمه

فاضلاب صنایع آلایندگی گوناگونی دارد که غلظت آن ها متفاوت است [۱]. در میان این آلایندگی ها فنل و ترکیبات آن یکی از سمی ترین مواد شیمیایی شناخته شده است که به طور گسترده در صنعت پتروشیمی، پالایشگاه های نفت، لاستیک سازی، تولید کک، کاغذ و پلاستیک استفاده می شود [۲، ۳]. فنل و ترکیبات آن به دلیل تجزیه پذیری بیولوژیکی کم، سمی بودن و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت می تواند مشکلات زیادی ایجاد کند [۳]. حداکثر غلظت مجاز برای تخلیه پساب های حاوی فنل در آب های سطحی کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر و در آب های

آشامیدنی ۰/۵ میکروگرم در لیتر است [۴]. از این رو فنل جزء آلایندگی های اولویت دار تلقی شده است [۵، ۶].

آلودگی آب به فنل با غلظت حدود ۰/۵ میلی گرم در لیتر سبب ایجاد طعم و بوی نامطبوع در آن می شود [۷]. غلظت کشنده فنل در خون ۴/۷ تا ۱۳۰ میلی گرم در لیتر است [۸]. متداول ترین روش های حذف فنل از محلول های آبی استخراج با حلال ها [۹] و اکسیداسیون شیمیایی [۱۰] است [۵، ۱۱، ۱۲]. از آنجا که تصفیه فاضلاب های حاوی فنل با فرایندهای تصفیه بیولوژیکی

1. Priority pollutants

* نویسنده مسئول:

دکتر احمد اله آبادی

نشانی: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی سبزوار، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.

تلفن: ۰۹۸ (۹۱۵) ۱۷۱۳۳۲۲۴

پست الکترونیکی: ahmad_health@yahoo.com

و تولید کربن فعال از مواد در دسترس و ارزان (مثل سبوس برنج) انجام شود تا از این مواد در مقیاس وسیع‌تری استفاده شود.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر از نوع بنیادی کاربردی است که با توجه به ماهیت آن، در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط ناپیوسته انجام گرفته است. مواد استفاده‌شده در این مطالعه NH_4Cl ، اسید کلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) بوده که تمام آن‌ها از شرکت کیمیاگستر پویش تهیه شد. pH نمونه‌ها با محلول ۰/۱ مولار NaOH و HCl تنظیم و با pH متر (HACH-HQ-USA) تعیین شد. مشخصات فنل استفاده‌شده در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. فنل باقی‌مانده در محلول با استفاده از اسپکتروفتومتری -UV Vis مدل (CECIL CE7400) در طول موج ۵۰۰ نانومتر به روش ارائه‌شده در کتاب استاندارد متد اندازه‌گیری شد [۲۳].

بهینه‌سازی ظرفیت جذب سبوس برنج

برای حذف ناخالصی‌های روی جاذب چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو و به مدت ۲۴ ساعت در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. سپس با استفاده از کوره مافلی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت به خاکستر تبدیل شد و برای تغییر سطح خاکستر سبوس برنج از NH_4Cl استفاده شد. بدین طریق که ابتدا مقداری از خاکستر سبوس برنج با نسبت وزنی ۵ درصد معرف در یک ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اشباع شد.

سپس سوسپانسیون به مدت دو ساعت با همزن با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه هم زده شد و برای خشک‌شدن در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس به مدت دو ساعت در کوره تحت خلأ با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در مرحله بعد به منظور حذف ناخالصی‌ها (معرف شیمیایی پانندشده با جاذب) چندین بار با آب مقطر شست‌وشو داده شد و مجدداً در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در نهایت خاکستر اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده (کربونیزه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) برای حذف فنل از محلول آبی آزمایش شد [۲].

روش آزمایش

فنل استفاده‌شده در این مطالعه خلوصی بیشتر از ۹۸ درصد داشت. محلول استوک با حل کردن یک گرم فنل در یک لیتر آب دوبار تقطیر آماده شده سپس محلول‌های فنلی برای آزمایش جذب سطحی با ترقیق محلول استوک ساخته شدند. مطالعات جذب فنل روی خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده در شرایط بسته^۲ انجام گرفت. در این مطالعه پنج متغیر فز جاذب (۰/۱، ۰/۰۵،

متداول، مشکل یا غیرممکن است، بنابراین یافتن تصفیه‌ای پیشرفته برای حذف این ترکیبات و آثار سوء آن‌ها ضروری است [۱۳]. از جمله عوامل محدودکننده کاربرد راهبردهای حذف فنل از ترکیبات می‌توان به مشکلاتی از قبیل هزینه بالا، بازدهی پایین و تولید محصولات جانبی سمی اشاره کرد [۶، ۱۱].

در سال‌های اخیر بین فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، فناوری جذب به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۷]. جذب سطحی تکنیکی مناسب و قوی برای تصفیه پساب‌های خانگی و صنعتی است [۱۲]. جذب به‌وسیله کربن فعال برای حذف آلاینده‌های آلی فرایند مناسبی است که مزایایی از قبیل نیاز به سطح زمین (۰/۲۵ تا ۰/۵) نسبت به فرایند بیولوژیکی، حساسیت کم به تغییرات، تولید نکردن محصولات سمی، انعطاف‌پذیری بالا در طراحی و بهره‌برداری دارد.

کربن فعال به دو روش فیزیکی و شیمیایی از تعداد زیادی از مواد کشاورزی خام تهیه می‌شود. در روش فیزیکی ابتدا مواد خام به کربن تبدیل و سپس با جریان بخار یا دی‌اکسید کربن فعال می‌شوند. در روش شیمیایی ابتدا جاذب خام با مواد شیمیایی آمیخته و سپس تحت شرایط اتمسفری گرما داده می‌شود. روش شیمیایی نسبت به فیزیکی زمان و دمای کمتری نیاز دارد. همچنین سبب تخریب بالا در سطح جاذب می‌شود.

مطالعات زیادی نشان داده‌اند ایجاد تخریب به نوع و نسبت ماده شیمیایی، دما و غیره بستگی دارد [۱۴، ۱۵]. محققان گزارش داده‌اند که مواد زائد چون پوست نارگیل، پوست گردو، پوست هسته کائوچو [۱۶]، زائدات انار [۱۷] و سبوس برنج [۱۸] به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن، جاذب مناسبی برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌روند. بین مواد زائد کشاورزی، سبوس برنج به دلیل دسترسی آسان در ایران می‌تواند گزینه بسیار مناسبی برای فرایندهای جذب باشد. به گونه‌ای که کاربرد آن در حذف آلاینده رنگ‌زای راکتیو [۱۹] و آرسنیک [۱۳] و نیکل [۲۰] از محلول‌های آبی اثبات شده است.

کرماتی (۲۰۱۱) در مطالعه‌ای نقش خاکستر سبوس برنج را در حذف ترکیبات فنلی بررسی کرد. نتایج مطالعه نشان داد ظرفیت جذب ۴۲۷ میلی‌گرم در گرم است [۲۱]. نتایج مطالعه دیگری که خسروی روی حذف فنل با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از درخت سنجد و اصلاح‌شده با نانو ذرات اکسید روی انجام داده نشان می‌دهد ظرفیت کربن تهیه‌شده بدون اصلاح و کربن اصلاح‌شده به ترتیب ۸۲/۱۰ و ۵۶/۱۴ میلی‌گرم بر گرم است [۲۲]. ولی ظرفیت پایین جذب باعث کاهش استفاده از آن شده است. از این‌رو به دلیل مزایای بالای جذب و عدم دستیابی به تکنولوژی پیشرفته برای تولید کربن فعال در کشورهای در حال توسعه ضروری است مطالعاتی برای افزایش ظرفیت جذب

2. Batch condition

در این معادله q_e (mg/g) ظرفیت جذب در لحظه تعادل، C_e (mg/g) غلظت فنل در لحظه تعادل، b ثابت لانگمویر، q_{max} (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب است. مقدار q_{max} و b از نمودار رگرسیون خطی C_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آید. یکی از متغیرهای مهم ایزوترم لانگمویر ضریب جداسازی (R_L) است که توانایی جذب برای جداسازی آلاینده‌ها را مشخص می‌کند و از معادله ۶ به دست می‌آید.

معادله ۶

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

C_0 غلظت اولیه فنل است. مقدار R_L به عنوان معرف قابل اعتماد برای جذب است که برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L < 0$ ، برای جذب خنثی $R_L = 1$ ، و برای جذب غیرقابل برگشت $R_L > 1$ است. معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمویر بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناممکن ماده جذب‌شونده روی جذب است. رابطه خطی آن به صورت معادله ۷ نوشته می‌شود.

معادله ۷

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

در معادله ۷ k_f و n ثابت فروندلیچ هستند. n شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب و k_f ظرفیت جذب بر حسب mg/g^{1/n} است. در این مدل مقادیر $n > 1$ نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱ تا ۲ و ۲ تا ۱۰ به ترتیب بیانگر جذب متوسط و مطلوب است. مقادیر ضرایب n و k_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می‌شود [۲۶].

یافته‌ها

تأثیر کلراید آمونیوم

بهمنظور تأثیر کلراید آمونیوم روی خاکستر سبوس برنج در حذف فنل از محلولی با غلظت 50 میلی‌گرم بر لیتر با نسبت وزنی ۵ درصد مواد شیمیایی، pH طبیعی و دوز جذب 0.5 گرم بر لیتر استفاده شد. نتایج نشان داد خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده کارایی کمتری ($57/09$) در مقایسه با خاکستر اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم در حذف فنل $78/94$ داشته. تصویر شماره ۱ نشان می‌دهد با افزایش نسبت وزنی کلراید آمونیوم تا ۵ درصد کارایی افزایش و بعد از ۵ درصد نسبت وزنی کارایی کاهش دارد.

تأثیر زمان تماس و pH بر کارکرد حذف فنل

تصویر شماره ۲ بیانگر این است که کارایی حذف توسط هر دو جذب در pH اسیدی نسبت به قلیایی بهتر است. به‌طوری که بیشترین ظرفیت جذب در $pH=5$ بود. در pH قلیایی شیب

0.15 و 0.2 گرم بر 50 میلی‌لیتر، زمان تماس بر حسب دقیقه (2 ، 5 ، 10 ، 20 ، 40 ، 60 ، 80 و 100)، pH (۳ تا ۱۱)، غلظت آلاینده (50 تا 300 میلی‌گرم در لیتر) و دما (30 و 50) بررسی شد. بهممنظور بهینه‌سازی متغیرهای ذکر شده، در تمام مراحل برای بررسی تأثیر هر متغیر با ثابت نگه‌داشتن عوامل دیگر و تغییر دادن عوامل موردنظر آزمایش‌ها انجام شد. بهممنظور اختلاط مناسب ماده جذب‌شونده و جذب در تمامی نمونه‌های آزمایش از دستگاه شیکر انگوباتور با 200 دور در دقیقه استفاده شد.

سینتیک جذب فنل

برای اطلاعات تجربی و پیش‌بینی سینتیک‌های جذب از مدل‌های مختلفی از جمله شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم استفاده شد. معادله‌های سینتیک به صورت معادله ۱ و ۲ بیان می‌شود [۱۴].

معادله ۱

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

معادله ۲

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} = \frac{t}{q_e}$$

در این معادله k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت جذب هستند. q_e ظرفیت جذب در زمان t و q_t ظرفیت جذب در حالت تعادل است [۲۴]. به‌طور کلی در پایان هر مرحله آزمایش برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدر فنل جذب شده به ازای واحد دوز جذب (q_{eq} (mg/g)) و کارایی حذف فنل از معادله ۳ و معادله ۴ استفاده شد.

معادله ۳

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

معادله ۴

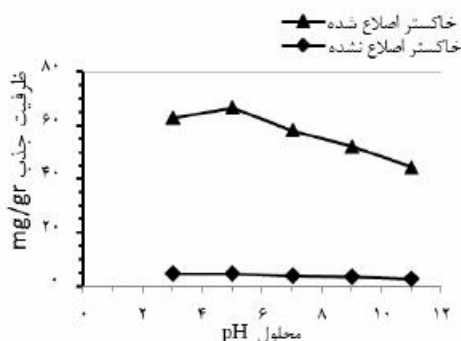
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M}$$

ایزوترم جذب فنل

مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک‌لایه‌ای و یک‌نواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جذب است که شکل خطی آن به صورت معادله ۵ است [۲۵].

معادله ۵

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} = \frac{C_e}{bq_{max}}$$



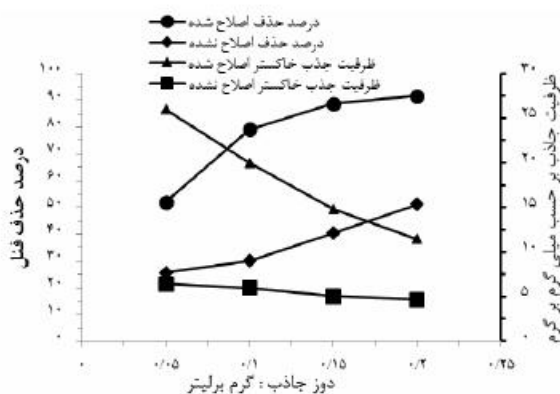
تصویر ۲. تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فتل توسط خاکستر خام (اصلاح نشده) و اصلاح شده (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز جذب ۰/۹۷ mg/L)

تصویر ۲. تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فتل توسط خاکستر خام (اصلاح نشده) و اصلاح شده (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز جذب ۰/۹۷ mg/L)

ظرفیت جذب به سرعت کاهش یافته است. تأثیر زمان تماس‌های مختلف بر کارکرد حذف تصویر شماره ۳ بیانگر تغییرات زمان تماس برای هر دو جاذب اصلاح شده و اصلاح نشده است. نتایج نشان می‌دهد فرایند جذب فتل روی هر دو جاذب در ابتدای آزمایش سریع بوده، اما سرعت جذب توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح شده خیلی بیشتر از خاکستر اصلاح نشده بود. به گونه‌ای که در ۵ دقیقه اول میزان حذف توسط جاذب اصلاح نشده ۶/۵۲ درصد و جاذب اصلاح شده ۸/۷۲ بود. با ادامه زمان تماس میزان حذف افزایش داشت، به طوری که در چهار ساعت میزان حذف جاذب اصلاح نشده به تعادل رسید اما زمان تعادل برای جاذب اصلاح شده ۱۰۰ دقیقه به دست آمد.

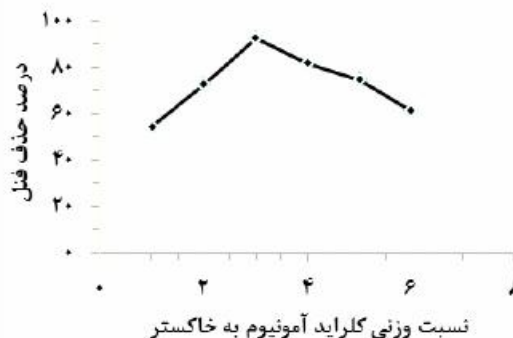
تأثیر دزهای مختلف جاذب

تصویر شماره ۴ نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب میزان حذف افزایش یافته است، ولی میزان ظرفیت با دز جاذب رابطه عکس دارد. همان‌طور که در نمودار آمده است میزان حذف و ظرفیت جذب فتل توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح شده نسبت به خاکستر اصلاح نشده بیشتر است، به طوری که ظرفیت جذب تقریباً سه تا چهار برابر است. میزان حذف در دز ۰/۲ گرم برای خاکستر اصلاح شده ۶۱/۹۱ درصد و برای خاکستر اصلاح نشده ۲۵/۵۱ درصد است.



تصویر ۴. تأثیر دز جاذب بر ظرفیت و میزان حذف فتل توسط خاکستر سبوس خام (اصلاح نشده) و اصلاح شده (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH=۵، دز جاذب ۰/۹۷ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

تصویر ۴. تأثیر دز جاذب بر ظرفیت و میزان حذف فتل توسط خاکستر سبوس خام (اصلاح نشده) و اصلاح شده (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH=۵، دز جاذب ۰/۹۷ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه)



تصویر ۱. تأثیر نسبت وزنی کلراید آمونیوم بر فعال سازی خاکستر سبوس برنج در حذف فتل

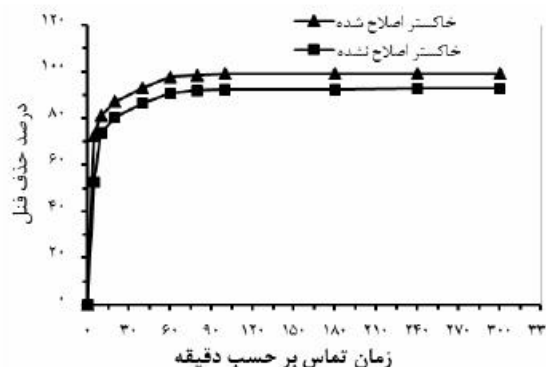
تصویر ۱. تأثیر نسبت وزنی کلراید آمونیوم بر فعال سازی خاکستر سبوس برنج در حذف فتل

ظرفیت جذب به سرعت کاهش یافته است.

تأثیر زمان تماس‌های مختلف بر کارکرد حذف

تصویر شماره ۳ بیانگر تغییرات زمان تماس برای هر دو جاذب اصلاح شده و اصلاح نشده است. نتایج نشان می‌دهد فرایند جذب فتل روی هر دو جاذب در ابتدای آزمایش سریع بوده، اما سرعت جذب توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح شده خیلی بیشتر از خاکستر اصلاح نشده بود. به گونه‌ای که در ۵ دقیقه اول میزان حذف توسط جاذب اصلاح نشده ۶/۵۲ درصد و جاذب اصلاح شده ۸/۷۲ بود. با ادامه زمان تماس میزان حذف افزایش داشت، به طوری که در چهار ساعت میزان حذف جاذب اصلاح نشده به تعادل رسید اما زمان تعادل برای جاذب اصلاح شده ۱۰۰ دقیقه به دست آمد.

میزان حذف فتل توسط هر دو جاذب بعد از ۶۰ دقیقه تفاوت چندانی با زمان‌های تعادل نداشت. زمان بهینه برای ادامه آزمایش



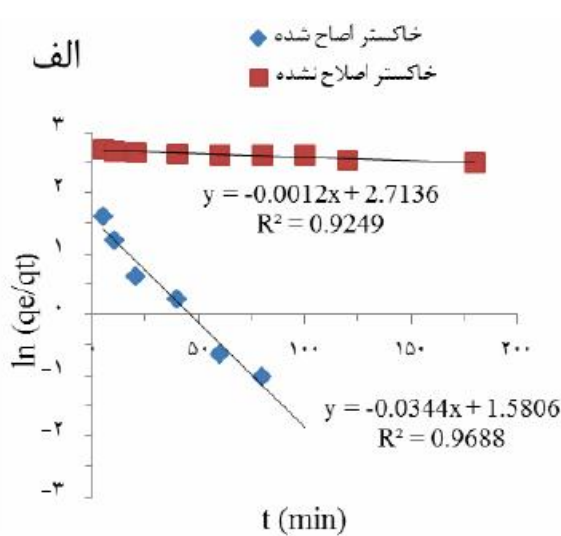
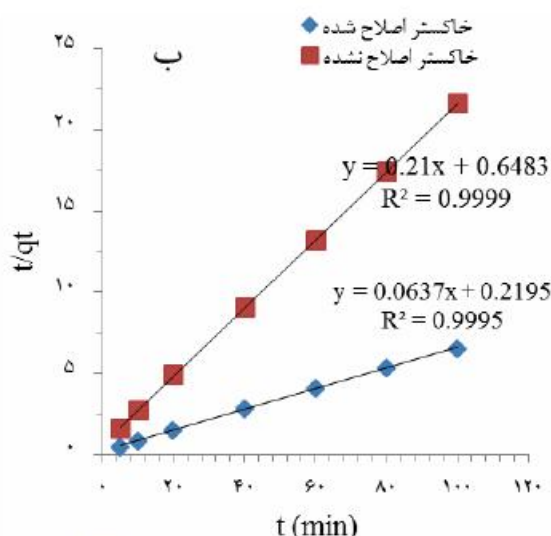
تصویر ۳. تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فتل با خاکستر سبوس برنج اصلاح شده و خام (اصلاح نشده) (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH=۵، دز جاذب ۰/۹۷ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

تصویر ۳. تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فتل با خاکستر سبوس برنج اصلاح شده و خام (اصلاح نشده) (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH=۵، دز جاذب ۰/۹۷ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

جدول ۱. متغیرهای به دست‌آمده از مدل‌های سینتیکی از هر دو جاذب در شرایط (غلظت فنل ۵۰ mg/g، pH=۵، دز جاذب خاکستر اصلاح‌شده ۰/۲ گرم و خام (اصلاح‌نشده) ۰/۴ گرم، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، دمای محلول ۲۲۲ درجه کلوین).

مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم			مدل سینتیکی شبه‌درجه اول			نوع جاذب
R ²	K _p	q _e	R ²	K ₁	q _e	
۰/۹۹۹	۰/۱۸	۱۵/۸۷	۰/۹۶۸	۰/۰۲۳۳	۸۸/۳	خاکستر اصلاح‌شده
۰/۹۹۹۹	۰/۰۷۸	۲/۷۶	۰/۹۲۳۹	۰/۰۰۱	۷/۸۷	خاکستر اصلاح‌نشده

تصویر ۵ الف-شبه‌درجه اول ب-شبه‌درجه دوم برای حذف فنل با خاکستر سیوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و خاکستر خام (اصلاح‌نشده).



تصویر ۵ الف-شبه‌درجه اول ب-شبه‌درجه دوم برای حذف فنل با خاکستر سیوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و خاکستر خام (اصلاح‌نشده).

تصویر ۵ الف-شبه‌درجه اول ب-شبه‌درجه دوم برای حذف فنل با خاکستر سیوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و خاکستر خام (اصلاح‌نشده).

همبستگی خوبی برای جذب فنل توسط جاذب‌ها ندارد. تصویر شماره ۵ مربوط به انطباق داده‌ها با مدل‌های سینتیکی است. ایزوترم جذب

سینتیکی جذب

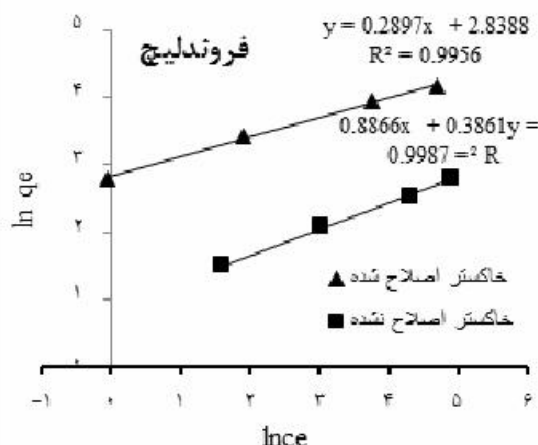
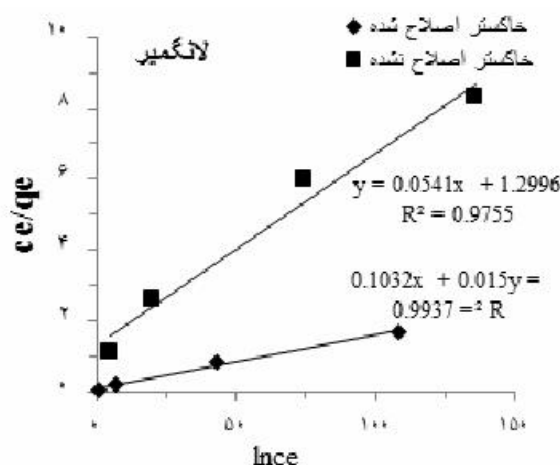
نمودارهای مربوط به ایزوترم تعادلی لانگمویر و فروندلیچ و همچنین ضرایب مربوط به ثابت‌های تعادلی در تصویر شماره ۶ و جدول شماره ۲ ارائه شده است. یکی از متغیرهای مهم

متغیرهای سینتیکی جذب فنل و مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم روی خاکستر سیوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و اصلاح‌نشده در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول در زمینه ضرایب همبستگی برای هر دو مدل سینتیکی می‌توان بیان کرد فرایند جذب توسط هر دو جاذب از مدل شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند (R² ≥ ۰/۹۹۹). مدل سینتیکی شبه‌درجه اول

جدول ۲. متغیرهای جذب لانگمویر و فروندلیچ در مورد حذف فنل با خاکستر خام (اصلاح‌نشده) و اصلاح‌شده در شرایط (غلظت فنل ۵۰ mg/l، pH=۵، دز جاذب خاکستر اصلاح‌شده ۰/۲ گرم و اصلاح‌نشده ۰/۴ گرم، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر و دمای محلول ۲۲۲ درجه کلوین).

مدل لانگمویر				مدل فروندلیچ				نوع جاذب
R ²	R _L	b(mg/l)	Q(mg/g)	R ²	Q(mg/g)	1/n	k _f	
۰/۹۷۵۵	۰/۳۳	۰/۰۴۱	۵۱/۱۸	۰/۹۹۸	۷۷/۲	۰/۳۶	۳۳/۳	خاکستر اصلاح‌نشده
۰/۹۹۳۷	۰/۱۲	۰/۱۳	۶۶/۶	۰/۹۹۵	۶۲/۹	۰/۳۵	۲/۸	خاکستر اصلاح‌شده

تصویر ۵ الف-شبه‌درجه اول ب-شبه‌درجه دوم برای حذف فنل با خاکستر سیوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و خاکستر خام (اصلاح‌نشده).



تصویر ۵

تصویر ۶: ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ حذف فنل از محلول‌های آبی توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم و خاکستر سبوس برنج

نسبت کلراید آمونیوم بیش از حد مناسب می‌شود، باعث پارگی (ازهم‌گسیختگی) حفره‌های ایجادشده در نسبت‌های پایین‌تر می‌شود. به‌عبارت دیگر حفره‌ای در جذب باقی نمی‌ماند که آلاینده در آن رسوب کنند.

در مطالعه‌ای که کرمائی روی حذف فنل توسط خاکستر سبوس برنج (بدون عمل فراوری) انجام داد، حداکثر ظرفیت جذب سبوس برنج برای حذف فنل ۵/۹ mg/g بود [۲۹]. درحالی‌که در این پژوهش حداکثر ظرفیت جذب فنل توسط سبوس برنج اصلاح‌شده ۶۶/۶ mg/g و ظرفیت جذب توسط خاکستر اصلاح‌نشده ۷/۴ mg/g به دست آمد که با مطالعات انجام‌شده همخوانی دارد. از این رو افزایش ظرفیت توسط سبوس برنج اصلاح‌شده می‌تواند به دلیل ایجاد تخلخل در سطح سبوس برنج توسط انفجار آمونیوم موجود در ترکیب در دمای بالا باشد [۲۸]. بنابراین به دلیل ظرفیت بالای خاکستر اصلاح‌شده نسبت به اصلاح‌نشده می‌توان نتیجه گرفت سطح جذب در اثر انفجار آمونیوم افزایش یافته است.

pH محلول نه تنها بار سطحی جذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جذب و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۱]. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد نقطه ایزوالکتریک pH_{zpc} برای خاکستر سبوس برنج ۵/۶ است. در pH پایین‌تر از pH_{zpc} سطح جذب پروتونه شده و منجر به تولید بارهای مثبت می‌شود. نیروی الکترواستاتیکی سطح جذب سبوس جذب بیشتر فنل می‌شود، زیرا فنل اسید ضعیفی است، بنابراین تجزیه آن در محلول وابستگی شدیدی به pH دارد.

در pH‌های اسیدی سطح جذب با یون‌های گروگسیک احاطه می‌شود و با توجه به شرایط آنیونی فنل $pK_a = 9/95$ در

ایزوترم لانگمیر ضریب جداسازی (R_L) است که توانایی جذب برای جداسازی آلاینده‌ها را مشخص می‌کند. داده‌های حاصل از ایزوترم لانگمیر حاکی از آن است که R_L برای سبوس برنج اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در محدوده صفر تا یک است، بنابراین ضریب جداسازی جذب در محدوده مطلوب قرار دارد [۲۵].

جدول شماره ۲ نشان می‌دهد حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر که جذب تک‌لایه است برای خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به ترتیب ۶۶/۹ و ۵۱/۱۸ میلی‌گرم بر گرم است. یافته‌ها نشان می‌دهد ظرفیت جذب خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم در مقایسه با خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده بیش از ۳ برابر است [۲۶]. از طرفی ضرایب رگرسیون به‌دست‌آمده از هر دو مدل نشان می‌دهد جذب فنل توسط خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند. ضریب رگرسیون تطابق بیشتری با داده‌های حاصل از جذب دارد ($R^2 \geq 0/999$) و این بدان معنی است که جذب مولکول‌های فنل روی ذرات خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده به صورت جذب سطحی ناهمگن و چندلایه است.

بحث

تصویر شماره ۱ بیانگر این است که فعال‌سازی خاکستر سبوس برنج با کلراید آمونیوم سبب افزایش کارایی حذف فنل شده است. نسبت کلراید آمونیوم تا ۵ درصد سبب افزایش کارایی و بیش از ۵ درصد سبب کاهش کارایی می‌شود. در نسبت‌های اولیه میزان حذف بیشتر شده است. علت این امر می‌تواند این باشد که آمونیوم موجود در ترکیب کلراید آمونیوم (NH_4Cl) در دمای بالا منفجر و سبب ایجاد تخلخل در سطح جذب می‌شود. این امر باعث افزایش کارایی جذب شده است [۲۸]. وقتی

گرم به تعادل رسیده است. تحلیل‌ها نشان داد با افزایش جاذب مقدار فنل جذب‌شونده در واحد جرم جاذب کاهش یافته است، به‌طوری‌که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتره ظرفیت جذب در واحد جرم جاذب برای هر دو جاذب کاهش یافته است. این نتایج در مطالعات دیگر نیز تأیید شده است. در این مطالعات نبود عامل جذب‌شونده در مکان‌های خالی دلیل کاهش ظرفیت جذب گزارش شده است [۳۶، ۳۷].

در مطالعات سینتیک جذب ترکیبات روی خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم انتخاب و مشخص شد که سینتیک جذب فنل روی گرین فعال تهیه‌شده از معادله شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند. جدول شماره ۱ نشان می‌دهد مقدار R^2 درجه دوم نسبت به درجه اول در هر جاذب بیشتر است. این یعنی هیچ محدودیتی در جاذب نیست، بلکه تمام مکان‌های خالی در سطح جاذب توسط فنل اشغال شده است [۳۰].

همچنین این معادله بر این فرضیه استوار است که گام تعیین‌کننده سرعت واکنش ممکن است جذب شیمیایی باشد که نیروی والانتی را از طریق به‌اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده‌ها درگیر می‌کند [۳۸]. اعظم و همکاران جذب فنل را روی گرین به‌دست‌آمده از پوست نارگیل بررسی کردند. آن‌ها در بررسی‌های سینتیک خود مشاهده کردند که جذب فنل روی پوست نارگیل از معادله سینتیک شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند و واکنش‌های شیمیایی تعیین‌کننده سرعت واکنش هستند [۳۹].

ضریب همبستگی R^2 در مدل‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ برای هر دو جاذب بیانگر این است که معادلات ایزوترمی خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده از معادله فروندلیچ پیروی می‌کنند. این بدین معنی است که فرایند جذب فنل در مکان‌های ناهمگن رخ می‌دهد و جذب سطحی چندلایه روی سطوح جاذب اتفاق می‌افتد. خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده از هر دو ایزوترم (فروندلیچ و لانگمویر) تبعیت می‌کند که بیانگر این است که جذب روی جاذب اصلاح‌شده به صورت همگن و ناهمگن یا تک‌لایه و چندلایه است که می‌تواند به خاطر ایجاد حفره توسط آمونیاک باشد که موجب اصلاح سطح جاذب می‌شود [۲۵]. افزایش ظرفیت جذب در این مطالعه نسبت به مطالعات دیگر [۳۰] در شرایط ثابت می‌تواند به دلیل مساحت بالای خاکستر سبوس برنج که توسط آمونیوم ایجاد شده است، باشد [۲۹].

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم نسبت به خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده در حذف فنل کارایی بالاتری دارد، به‌طوری‌که ظرفیت جاذب ۱۱ برابر بیشتر از ظرفیت خاکستر سبوس برنج

این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد، ولی در pHهای قلیایی شارژ کلی سلول‌ها منفی می‌شود و مکان‌های اتصال و جذب سطح جاذب کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند مربوط به 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 آمیونی فنل $pK_a=9/95$ ، جاذبه الکترواستاتیکی بین آلاینده و سطح جاذب کاهش یافته و راندمان جذب کاهش می‌یابد [۳۲]. سیداکومار ناداوالا^۳ نیز نتایج مشابهی گزارش کرده است. وی نیز تأثیر کاهش جذب با افزایش pH در سطح جاذب را به از تباط pH و بار الکتریکی سطح جاذب نسبت داده است [۳۵].

کارایی هر دو جاذب در زمان تماس ۵ دقیقه اول برای حذف فنل، به دلیل تعداد زیاد مکان‌های جذب، تفاوت زیاد غلظت بین ماده جذب‌شده در محلول و مقدار آن روی سطح جاذب، نسبت به دیگر زمان‌ها بیشتر بوده است. مکان‌های جذب سطح خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده می‌تواند چندین برابر مکان‌های جذب سطح خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده باشد، زیرا دوز مصرفی برای جاذب اصلاح‌شده نصف جاذب اصلاح‌نشده بود.

در زمان ۵ دقیقه اول درصد حذف توسط خاکستر اصلاح‌شده بیش از اصلاح‌نشده بود، اما میزان حذف با گذشت زمان شیب بسیار ملایم و آرامی به خود گرفت که این به علت وجود یک لایه فنل روی سطح جاذب و کم‌شدن مکان‌های جذب در سطح جاذب‌هاست. همچنین با گذشت زمان اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی‌مانده مشکل است، زیرا بین مولکول‌های فنل جذب‌شده روی سطح جاذب و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید [۱۴]. زمان تعادل برای هر دو جاذب در این پژوهش ۶۰ دقیقه بود اما دوز مصرفی خاکستر سبوس برنج اصلاح‌نشده دو برابر دوز جاذب خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده است که این می‌تواند به دلیل ایجاد مساحت سطح بالای جاذب توسط آمونیوم باشد.

در پژوهش حاضر تأثیر زمان تماس بر جذب با نتایج مطالعات لای^۴ و همکاران [۳۰]، کوه^۵ و همکاران [۲۴]، داش^۶ و همکاران [۳۰] و قلیزاده [۲۹] مطابقت دارد. تأثیر دوز جاذب در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد به دلیل وجود مکان‌های قابل دسترس بیشتر و سطح بیشتر در مقادیر دوز بالاتر، با افزایش دوز کارایی حذف افزایش یافته است که این میزان افزایش در دوز جاذب ۰/۲

3. Siva Kumar Nadavala

4. Lie

5. Qu

6. Dash

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. *Desalination*. 2012; 306:24-28. doi: 10.1016/j.desal.2012.08.033
- [2] Senturka H, Ozdesa D, Gundogdu A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organ modified Tirebolubentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 172(1):353-362. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.019
- [3] Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Yüksel U. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *Journal of Bioresource Technology*. 2009; 100(1):2685-691. doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.042
- [4] Institute of Standards and Industrial Research of Iran. [Water-Packaged (bottled) drinking waters-specifications (Persian)]. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Available from: <http://vch.iiums.ac.ir/uploads/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. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 157(2-3):293-99. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.102
- [6] Nadavala SK, Swayampakula K, Veere M, 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):482-89. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.070
- [7] Tan I, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 154(1-3):337-46. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031
- [8] Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrusprecatorius blended beads. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2009; 84(7):972-81. doi: 10.1002/jctb.2120
- [9] Patterson JW, Minear RA. *Wastewater treatment technology*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc, 1971.
- [10] Hou H, Smith DW. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 2001; 28(1):49-66. doi: 10.1139/cjce-28-s1-49
- [11] Houari M, Hamdic B, Bouraso. Static sorption of phenol and nitro phenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 255:506-512. doi: 10.1016/j.cej.2014.06.065
- [12] Mahmoud DK, Salleh MA, Karim WA, Idris A, Abidin ZZ. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaffibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 181:449-57. doi: 10.1016/j.cej.2011.11.116
- [13] Tsyntsarski 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; 46(2):353-61.
- [14] El-Sayed GO, Yehia MM, Asaad AA. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources & Industry*. 2014; 7-8:66-75. doi: 10.1016/j.wri.2014.10.001

اصلاح‌نشده است. کارایی حذف فنل وابستگی زیادی به pH دارد. تأثیر زمان تماس نشان‌دهنده این است که فرایند حذف فنل سریع‌تر بوده که بیانگر جذب فنل روی خاکستر سبوس برنج اصلاح‌شده به صورت سطحی چندلایه و روی خاکستر اصلاح‌نشده به صورت تک‌لایه است. همچنین با افزایش دز جذب، غلظت اولیه کارایی حذف به ترتیب افزایش، کاهش و افزایش نشان داد. اصلاح کردن جذب باعث می‌شود دز کمتری از آن مصرف شود که منجر به کاهش تولید لجن می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی سبزوهار به شماره ۴۰۴۱۵-۳۹۱۰ است. این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوهار اجرا شده است. بدین‌وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و کارشناس مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط تقدیر و تشکر می‌شود.

- [15] Angin D, Altıntig E, Köse TE. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*. 2013; 148:542-49. doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.164
- [16] Ucar S, Erdem M, Tay T, Karagoz S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl activation. *Applied Surface Science*. 2009; 255(21):8890-96. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.06.080
- [17] Gholami H, Gholami M, Gholizadeh A, Rastegar A. [Use of orange mesocarp ash for removal of direct black 22 dye from aqueous solution (Persian)]. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012; 4(1):45-55.
- [18] Ranjana D, Talat M, Hasan SH. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 166(2-3):1050-059. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.013
- [19] Ponnusami V, Krithika V, Madhuran R, Srivastava SN. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 142(1-2):397-403. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.040
- [20] Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 143(1-2):478-485. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.055
- [21] Kermani M, Gholami M, Gholizadeh A, Farzadkia M, Esrafil A. [Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies (Persian)]. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2012; 5(2):107-20.
- [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 (Persian)]. *Journal of Health*. 2013; 4(1):21-30.
- [23] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association; 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. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 228:28-35. doi: 10.1016/j.cej.2013.05.030
- [25] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918; 40(9):1361-403. doi: 10.1021/ja02242a004
- [26] El-Naas M, Al-Zuhair S, Abu Alhajj M. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162(3):997-1005. doi: 10.1016/j.cej.2010.07.007
- [27] Sani A, Tuzen M, Uluözlitü ÖD, Soylak M. Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen *Cladonia furcata* biomass. *Biochemical Engineering Journal*. 2007; 37(2):151-58. doi: 10.1016/j.bej.2007.04.007
- [28] Suresh S, Srivastava VC, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 171:997-1003. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.050
- [29] Rahmani Sani A, Alahabadi A, Rezaei Gezal Abad Z, Rastegar A, Khamirchi R. [Investigation of the effects of commercial activated carbon and NH₄Cl-induced activated carbon on aniline removal from aqueous solutions: an equilibrium and kinetic study (Persian)]. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2015; 21(6):1090-102.
- [30] 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. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013; 29:1-10. doi: 10.1186/2052-336x-11-29
- [31] Lin S, Juang R. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*. 2009; 90(3):1336-349. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.09.003
- [32] Dash RR, Balomajumder C, Kumar A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 146(3):408-413. doi: 10.1016/j.cej.2008.06.021
- [33] Valente Nabais GM, Gomes Suhas JA, Carrott PJJ, Laginhas C, Roman S. Phenol removal onto novel activated carbons made from lingo cellulosic pre-cursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 167(1-3):904-10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.075
- [34] Kuo CY, Wu CH, Wu JY. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008; 327(2):308-15. doi: 10.1016/j.jcis.2008.08.038
- [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. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 174(1):49-57. doi: 10.1016/j.cej.2011.08.027
- [36] Tu W, Lin YP, Bai R. Removal of phenol in aqueous solutions by novel buoyant composite photo catalysts and the kinetics. *Separation & Purification Technology*. 2013; 115:180-89. doi: 10.1016/j.seppur.2013.05.009
- [37] Pirsaeheb M, Rezaei Z, Mansouri AM, Rastegard A, Alahabadi A, Rahmani Sani A, et al. Preparation of the activated carbon from India shrub wood and their application for methylene blue removal: Modeling and optimization. *Journal of Desalination & Water Treatment*. 2015; 57(13):5888-902. doi: 10.1080/19443994.2015.1008581
- [38] Bayramoğlu G, Arica MY. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 156(1-3):148-55. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.008
- [39] Din AT, Hameed BH, Ahmad AL. Batch adsorption of phenol onto physicochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 161(2-3):1522-529. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.009
- [40] Chena YD, Huang MJ, Huang B, Chen XR. Mesoporous activated carbon from inherently potassium-rich pokeweed by in situ self-activation and its use for phenol removal. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*. 2012; 98:159-65. doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.011