

Performance of Activated Carbon Prepared from Populus alba in Removal of Phenol from Aqueous Solution

Mirhossien Fazelian¹
Bahman Ramavandi²

¹ MSc Student in Environmental Health Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Ahvaz, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

(Received September 29, 2014 ; Accepted January 25, 2015)

Abstract

Background and purpose: Phenols are considered as priority pollutants because of their potential harm to human health. So, they should be removed from water resources to avoid further pollutions. The aim of this research was to evaluate phenol adsorption from aqueous solution using activated carbon provided from *Populus alba*.

Materials and methods: In this experimental study we used activated carbon as adsorbent with a mesh 40 that was provided from *P. alba*. After preparation of stock solution, the effect of influencing parameters on adsorption process such as pH (4, 6, 8, 10), contact time (3-60 min), adsorbent dosage (0.25-5g/l), and initial phenol concentration (10-50 mg/L) were evaluated. Also, to describe the experimental data, the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms, pseudo first- and pseudo second-order kinetic models were assessed. All experiments were conducted twice and the mean of percentage removal was obtained.

Results: BET surface areas of the activated carbon provided from *P. alba* were obtained at 1068 m²/g. According to Langmuir model, the maximum adsorption capacity of 172.41 mg/g was attained. Kinetic evaluation indicated that the adsorption of phenol by the investigated activated carbon followed the pseudo-second order reaction. This study showed that increase in contact time and adsorbent dosage increased the adsorption of phenol. While increase in pH and initial phenol concentration decreased phenol adsorption. Phenol was completely removed at pH4.

Conclusion: The activated carbon provided from *P. alba* was found with a good potential for phenol removal from wastewaters. *P. alba* tree is abundantly found in many areas in Iran, therefore, it could be used to produce adsorbent and may be applied for removal of pollutants in water and wastewater industry.

Keywords: Phenol, adsorption, *P. alba*, isotherm, kinetic

بررسی عملکرد کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار در حذف فنل از محلول آبی

میرحسین فاضلیان^۱

بهمن راموندی^۲

چکیده

سابقه و هدف: فنلها به دلیل پتانسیل آسیب به سلامت انسان به عنوان آلاینده‌های متقدم طبقه‌بندی شده‌اند. بنابراین باید نسبت به حذف فنل و جلوگیری از آلودگی منابع آب اقدام نمود. هدف از این تحقیق بررسی جذب فنل از محلول آبی توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش یک مطالعه تجربی بوده که کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار به عنوان جاذب با مش ۴۰ استفاده شده است. در این مطالعه، پس از تهیه محلول استوک فنل، اثر پارامترهای موثر در فرایند جذب نظیر pH (۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان تماس (۳ تا ۶۰ دقیقه)، دوز جاذب (۲۵ تا ۵ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه فنل (۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین برای توصیف اطلاعات آزمایشگاهی، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و مدل‌های سینتیک درجه اول و دوم کاذب بررسی گردید. همه آزمایش‌ها دوبار تکرار و میانگین درصد حذف ارائه شده است.

یافته‌ها: سطح BET کربن فعال به دست آمده از درخت سپیدار $1068 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. مطابق مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب $172/41 \text{ mg/g}$ حاصل شد. ارزیابی سینتیکی نشان داد که جذب فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌نماید. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش زمان تماس و دوز جاذب منجر به افزایش جذب فنل و افزایش pH و افزایش غلظت اولیه فنل کاهش جذب فنل را در پی دارد. فنل در pH برابر ۴ کاملاً حذف شد.

استنتاج: نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار قابلیت مناسبی در جذب فنل از فاضلاب‌ها دارد. با توجه به این که درخت سپیدار بوفور در بسیاری از مناطق کشورمان در دسترس است، از این درخت می‌توان برای تهیه جاذب و در حذف آلاینده‌ها در صنعت آب و فاضلاب استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: فنل، جذب، درخت سپیدار، ایزوترم، سینتیک

مقدمه

فنل با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ یک هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات بنزن بوده، حلالیت بسیار بالایی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی است. این ترکیب از طریق پساب صنایعی نظیر کارخانجات رزین‌سازی، پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، پلاستیک، چرم‌سازی، نقاشی، داروسازی، صنعت فولاد و آفت‌کش‌ها وارد

E-mail: ramavandi_b@yahoo.com

مؤلف مسئول: بهمن راموندی - بوشهر: دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، اهواز، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۶/۱۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۹/۱۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۱/۵

محیط می‌شوند (۱). فنل جزء آلاینده لیست شده توسط CERCLA است (۲). فاضلاب‌های حاوی فنل دارای مشکلات زیست محیطی فراوانی می‌باشند. فنل اثرات مضر روی انسان و سایر موجودات زنده دارد (۳). اثرات بهداشتی ناشی از مواجهه با فنل بستگی به میزان جذب و مدت تماس با آن دارد و از تحریک، سوزش و سوختگی‌های پوستی تا مسمومیت سیستماتیک همراه با کاهش فشار خون، افزایش ضربان قلب و کما متغیر است (۴). آب آلوده به فنل باعث فرسودگی بافت‌های بدن، فلج سیستم عصبی، آسیب به کبد و پانکراس در انسان می‌شود (۱). بنابراین با توجه به سمیت بالا و تجزیه پذیری ضعیف فنل، مقرارت زیست محیطی ایجاب می‌نماید که مقدار فنل فاضلاب قبل از تخلیه به محیط و منبع آب پذیرنده به کم‌تر از ۱ میلی گرم در میلی لیتر کاهش یابد (۵). فاضلاب‌های حاوی فنل قبل از تخلیه به محیط بایستی با یکی از روش‌های شیمیایی یا فیزیکی برای ممانعت از اثرات سوء ناشی از آب‌های آلوده تصفیه گردند. گرچه فرایندهای شیمیایی، به ویژه اکسیداسیون پیشرفته، می‌تواند فنل را به ترکیبات ساده تجزیه نماید ولی این فرایندها پرهزینه و بهره‌برداری آن‌ها مشکل است. تکنیک‌های فیزیکی و در میان انواع آن جذب، گزینه مناسبی برای حذف ترکیبات آلی از فاضلاب‌های صنعتی است (۶، ۷). جذب یک فرایند کارآمد، ارزان و با بهره‌برداری و طراحی ساده است و تحت تاثیر سمیت قرار نمی‌گیرد (۸). بنابراین جذب یک فرایند موثر و اقتصادی برای جدا کردن ترکیبات آلی به یک فاز جامد است (۹). جاذب اشباع را می‌توان به راحتی از جریان تصفیه خارج و آنرا احیاء یا به روش مناسب دفع نمود. کربن فعال به عنوان بهترین جاذب با چالش‌هایی مانند هزینه‌ی زیاد و تجدیدنپذیر بودن ماده اولیه ساخت آن مواجه است. به همین دلیل محققین برای رفع این موانع از زائدات کشاورزی و گیاهان خودرو و با رشد سریع مانند آذولا و عدسک آبی (۱۰-۱۲)، گیاه کانولا (۱۳)، زائدات چوب (۱۴)، سبزیجات زائد (۱۵)، هسته زیتون (۱۶)، هسته خرما (۶) که سالانه مقادیر فراوانی

از آن‌ها یافت می‌شوند، برای حذف آلاینده‌ها استفاده نموده‌اند. در ایران، به ویژه در مناطق غربی کشور، درخت سپیدار به وفور در حاشیه رودخانه‌ها به صورت خود رو رشد می‌نماید. در این مطالعه برای اولین بار کارایی کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار به عنوان یک ماده جاذب برای جذب فنل از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین ایزوترم و سینتیک جذب مورد تحقیق قرار گرفت. ایزوترم جذب ارتباط بین مقدار آلاینده جذب شده به واحد وزن جاذب مقدار آلاینده در فاز محلول در یک دمای ثابت تحت شرایط تعادلی را نشان می‌دهد. بنابراین، ایزوترم‌ها اطلاعات مفیدی در خصوص توزیع آلاینده بین فازهای سیال و جامد در غلظت‌های تعادلی مختلف ارائه می‌دهند. این اطلاعات مفید (نظیر ظرفیت جاذب، میل و کشش آلاینده به جاذب، انرژی جذب، نوع جذب و ...) برای هر سیستم جذب بایستی به طور جداگانه‌ای به دست آید، تا با آن بتوان قضاوت نمود که آیا جاذب می‌تواند در عملیات تصفیه آب و فاضلاب کاربرد اقتصادی و موثر داشته باشد. هم‌چنین مطالعه سینتیک جذب برای درک دینامیک و پیش‌بینی سرعت جذب و در نتیجه طراحی و مدل سازی فرایند می‌تواند مفید باشد (۱۷). بنابراین نتایج مطالعات جذب بدون بررسی ایزوترمی و سینتیکی نمی‌تواند در طراحی و عملیاتی کردن جاذب راهگشا باشد.

بر این اساس هدف این تحقیق، بررسی تاثیر پارامترهایی مانند pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس بر عملکرد کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار در حذف فنل از محلول‌های آبی است. هم‌چنین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب بعد از تعیین شرایط مناسب بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

کلیه آزمایشات در سال ۱۳۹۳ و در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بوشهر انجام شد. در این مطالعه

تجربی تکه‌های چوب درخت سپیدار از منطقه نورآباد واقع در استان لرستان جهت تولید کربن فعال تهیه گردید. فتل و مواد شیمیایی مصرفی از شرکت مرک تهیه و کلیه آزمایش‌ها براساس روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد متد (۱۸) انجام شد. از آب مقطر دوبار تقطیر برای ساخت نمونه‌ها و محلول‌ها استفاده گردید.

تهیه و آماده سازی جاذب

در این تحقیق از فرآیند پیرولیز جهت تولید کربن فعال از درخت سپیدار استفاده شد. ابتدا قطعات بزرگ شاخه‌های درخت سپیدار به تکه‌های ریزتر و در حد ۲ تا ۴ سانتی متر تبدیل شدند. سپس چندین بار با آب شیر و با آب مقطر شستشو و در نهایت با استفاده از آون در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. تکه‌های چوب خشک شده با استفاده از آسیاب برقی و الک‌های استاندارد خرد و دانه‌بندی شد. جهت کربنیزه کردن نمونه‌ها از یک رآکتور آهنی زنگ نزن ($2/5\text{cm}$ قطر $\times$ 10cm طول) استفاده گردید. یک طرف رآکتور کاملاً بسته و طرف دیگر آن دارای درپوشی بود که در وسط آن سوراخی به اندازه ۲ میلی متر (جهت خروج گازهای حاصل از پیرولیز) ایجاد شده بود. رآکتور حاوی تکه‌های چوب خشک شده، در کوره (شرکت آتبین، ایران) قرار گرفت و سپس دمای آن با میزان ثابت 10°C/min افزایش داده شد تا اینکه دما به 750°C رسید. کل زمان کربنیزه کردن ۱۰۰ دقیقه بود. در پایان زمان فعال‌سازی، نمونه‌های کربنیزه شده از کوره برداشته و در دمای اتاق خنک شدند. برای اصلاح و فعال‌سازی شیمیایی، محصول کربن فعال به دست آمده در محلول سود به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر اریتالی (3017 GFL) با سرعت ۱۲۰ rpm قرار داده شد. پس از سپری شدن این زمان، کربن فعال از محلول سود جدا و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 105°C خشک شد. مجدداً کربن فعال را مطابق روش ارائه شده توسط حامد و همکارانش (۱۹) در دمای 850°C با میزان حرارت

10°C/min در کوره قرار داده شد. به محض اینکه دما به 850°C رسید، برای فعال سازی جاذب از گاز دی اکسید کربن به مدت ۱ ساعت استفاده شد. بعد از خنک شدن کربن فعال در دمای اتاق، نمونه‌ها با اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار و سپس با آب مقطر (تا رسیدن pH آب حاصل از شست و شو به حدود ۷) شستشو داده شد (۲۰). بعد از انجام این مراحل، نمونه‌ها با الک استاندارد ASTM با اندازه مش ۳۵ تا ۴۰ (و با اندازه متوسط $0/425$ میلی متر) دانه‌بندی گردید. جاذب تهیه شده در یک بطری شیشه‌ای نگهداری و برای انجام آزمایش‌ها در حد نیاز استفاده گردید.

تعیین مشخصات کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار
مشخصات کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار شامل دانه‌بندی، pH_{zpc} دانسیته ظاهری، میزان خاکستر، عدد یدی، تصویر میکروسکوپ الکترونی، گروه عاملی مورد اندازه گیری قرار گرفته است. جهت تعیین pH_{zpc} ۱۸۰ میلی لیتر از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار را در داخل ۶ ارلن ۵۰ میلی لیتری (در هر ظرف ۳۰ میلی لیتر) ریخته و pH محلول‌ها را در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس 2 g/L نمونه جاذب تهیه شده به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد. ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها فیلتر و pH نهایی اندازه گیری شد (۲۱). جهت تعیین pH_{zpc} کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار نسبت مقادیر اولیه به مقادیر نهایی pH محلول رسم گردید. برای تعیین خاکستر مقدار کافی نمونه از مرحله رطوبت را در دمای $25 \pm 650^{\circ}\text{C}$ به مدت یک ساعت در کوره حرارت داده و سپس در دسیکاتور قرار داده تا خنک شود و خاکستر آن تعیین می شود. جهت تعیین سطح داخلی جاذب از عدد یدی استفاده شده است. سطح ویژه و حجم سوراخ‌ها با آنالیزور جذب گاز نیتروژن (Micromeritics/Gemini-2372) تعیین گردید. میانگین قطر حفره‌ها، توسط روش BET و حجم

کل حفره‌ها بر اساس معادله‌ی ارائه شده توسط Altenor و همکاران محاسبه شد (۲۲). ساختار سطحی جاذب توسط اسکن میکروسکوپی الکترون (Philips XL-30) با بزرگنمایی یکسان آنالیز گردید. از تکنیک FTIR (FTIR Nicoletir 100) برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب استفاده گردید. عدد یدی کربن فعال تهیه شده مطابق روش ASTM D4607-14 تعیین گردید. برای این منظور ابتدا ۲ گرم جاذب را به ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس ۱۰ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک ۵ درصد به آن اضافه و تکان داده شد تا جاذب خوب خیس شود. سپس نمونه روی هیتز برقی قرار داده شد تا محلول حاوی جاذب جوش بیاید سپس در درجه حرارت اتاق خنک گردید. در مرحله بعد، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ید ۰/۱ نرمال اضافه و مخلوط گردید. سپس نمونه از کاغذ صافی عبور داده شد و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه صاف شده را در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و با محلول ۰/۱ تیوسولفات تیترو گردید تا رنگ زرد ناپدید شود. بعد از آن ۱ میلی‌لیتر محلول نشاسته اضافه و تیتراسیون ادامه داده شد، تا رنگ آبی ناپدید شد (۲۳). در نهایت عدد یدی از رابطه $Iodine\ No = 12.69 \times (B - S) \times N / W$ به دست آمد. در این فرمول B حجم تیوسولفات مصرفی برای نمونه، S حجم تیوسولفات مصرفی برای شاهد، N نرمالیت تیوسولفات و W وزن جاذب است.

آنالیز نمونه‌ها

به منظور انجام آزمایش‌ها، ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ mg/L فنل با اضافه کردن ۱ گرم فنل در یک لیتر آب مقطر تهیه و از این محلول برای ساخت محلول‌های مورد نیاز برای آزمایش استفاده شده است. سنجش غلظت فنل در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر uv/vis (unico America ۲۱۰۰) و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۰۰ نانومتر انجام شده است (۱۸).

طراحی آزمایشات

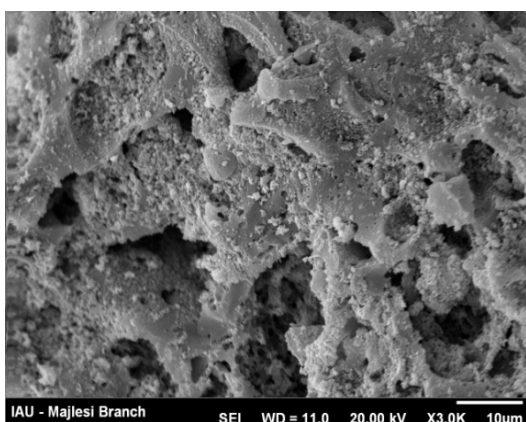
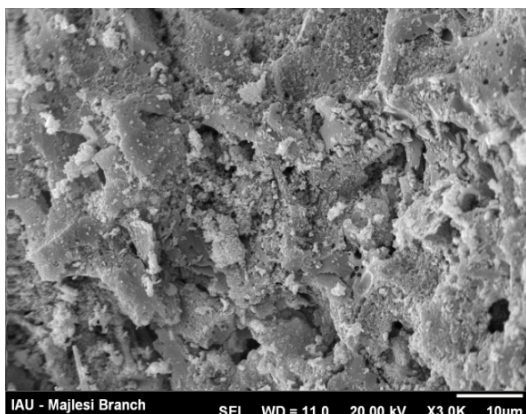
آزمایش‌های جذب در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری و با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فنل انجام شده است. در این آزمایش‌ها ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فنل با غلظت معین در هر ارلن ریخته شد و بعد از تنظیم pH، دوز جاذب مورد نظر اضافه و روی شیکر انکوباتور (مدل پارس آزما، ایران) در زمان مورد نظر و ۱۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد و سپس محلول از صافی واتمن عبور داده شد بعد از اضافه کردن معرف‌های لازم و سپری شدن ۱۵ دقیقه با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۰ نانومتر جذب قرائت شد (۱۸). آزمایش‌ها در چندین مرحله انجام شد. در مرحله اول پس از مشخص کردن مشخصات جاذب، نقش متغیر pH مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر زمان تماس (۳-۶۰ دقیقه) و pH (۴، ۶، ۸ و ۱۰) در فرایند جذب، نمونه‌های فنل با غلظت ثابت ۵۰ mg/L تهیه شد. بعد از اختلاط در فواصل زمانی مختلف (۳-۶۰ دقیقه)، نمونه‌برداری و غلظت فنل باقیمانده اندازه‌گیری شد. در این مرحله دوز جاذب و حجم نمونه به ترتیب ۳ گرم در لیتر و ۱۰۰ میلی‌لیتر بود. در مرحله بعد ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل با غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L) با pH برابر ۴ و مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر تهیه و در دمای ثابت (۲۴) درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه با دستگاه شیکر در زمان‌های متفاوت بهم زده شد. سپس غلظت فنل باقیمانده اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب نمونه‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری با غلظت فنل ۴۰ mg/L تهیه و مقادیر مختلفی از دوز جاذب ۰/۲۵ تا ۵ g/L به آن‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۳۵ دقیقه به هم زده شدند و طبق مراحل قبل غلظت باقیمانده فنل در آن‌ها اندازه‌گیری گردید. در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از معادله $(q_e = (C_0 - C_e) V / M)$ استفاده شده است. در این رابطه q_e : ظرفیت جذب، C_0 mg/g: غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول، C_e mg/L: غلظت تعادلی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل، mg/L

جدول شماره ۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی کربن فعال تهیه شده

از درخت سپیدار

ویژگی	واحد	مقدار
سطح BET	m^2/g	۱۰۶۸
حجم حفره ها	cm^3/g	۰/۰۰۲۲
قطر حفره ها	nm	۰/۸۷
pH_{zpc}	-	۷/۲
دانسیته حجمی	g/ml	۰/۸۲
میزان خاکستر	%	۱/۸
عدد یدی	mg/g	۴۰۲/۱۲
اندازه ذرات جاذب	Mesh	۴۰

مورفولوژی سطح جاذب قبل و بعد از جذب فنل در تصاویر SEM در تصویر شماره ۱ آمده است. در این شکل، تصویر قبل و بعد از جذب فنل بر سطح آن نشان داده شده است. هم‌چنان که از شکل مشهود است بعد از جذب فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار، تغییرات محسوسی در سطح آن قابل مشاهده است.



تصویر شماره ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار (الف) قبل از جذب فنل (ب) بعد از جذب فنل

V: حجم مایع در راکتور، L و M: جرم جاذب، g، است. بعد از تعیین شرایط مناسب از ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جهت تحلیل جذب فنل توسط جاذب تهیه شده از درخت سپیدار استفاده گردید. به همین منظور در مراحل جداگانه ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L در زمان تماس ۱۲ ساعت و pH برابر ۴ و دوز جاذب ۳ g/L در نظر گرفته شد و در انتها غلظت باقی‌مانده فنل مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. به منظور تعیین ایزوترم جذب از شکل خطی مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده گردید (جدول شماره ۱). آزمون‌های لازم برای تعیین سینتیک جذب با انتخاب شرایط پایه، شامل مقدار جاذب ۳ g/L، غلظت اولیه فنل ۱۰ تا ۵۰ mg/L و pH محلول ۴ انجام شد. در این تحقیق مدل‌های سینتیکی درجه اول و دوم کاذب (جدول شماره ۱) برای جذب فنل به کربن فعال تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

جدول شماره ۱: مدل ایزوترمی و سینتیکی مورد بررسی در این مطالعه (۶، ۱۷، ۲۴)

لانگمویر	مدل‌های ایزوترمی
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e$	
فروندلیچ	
$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} (\log C_e)$	
تمکین	
$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	
مدل‌های سینتیکی	
درجه اول کاذب	$\log(q_e - q_r) = \log q_r - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$
درجه دوم کاذب	$t/q_t = \left(\frac{t}{q_r^2}\right) + \left(\frac{1}{q_r}\right) t$

که در این معادلات C_e غلظت نهایی فنل (mg/L)، a و b ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، k_f ثابت ایزوترم فروندلیچ، A و B به ترتیب ثابت باند تعادلی (L/g) و ثابت تمکین (L/mol) و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) و در سینتیک درجه اول و دوم کاذب پارامترهای k_1 و k_2 ضرایب ثابت (1/min) می‌باشند.

یافته‌ها

مشخصات جاذب

مشخصات کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار به شرح جدول شماره ۲ می‌باشد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، بالا بودن حجم حفره‌ها و سطح ویژه جاذب می‌تواند قابلیت و شانس این جاذب را در حذف آلاینده‌ها افزایش دهد.

جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب در قبل و بعد از حذف فنل، از آنالیز FTIR استفاده شد که نمودار آن در تصویر شماره ۲ ارائه شده است.

تاثیر pH/ولیه محلول

از آن‌جا که pH محلول نقش کلیدی در فرایند جذب دارد، آزمایشات جذب فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار در pH های مختلف انجام گرفت که نتایج آن در تصویر شماره ۳ آمده است. این تصویر به‌طور واضحی نشان می‌دهد که جذب فنل از pH محلول تاثیر می‌پذیرد. نتایج نشان داده است که جذب فنل تابع pH محلول بوده و با افزایش مقدار pH راندمان جذب فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار کاهش می‌یابد. در میزان pH برابر ۴ راندمان حذف با افزایش زمان تماس ۳ تا ۱۵ دقیقه از ۹۶/۸ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. بر این اساس در ادامه جهت بررسی تاثیر سایر پارامترهای موثر بر فرایند از pH برابر ۴ استفاده گردید.

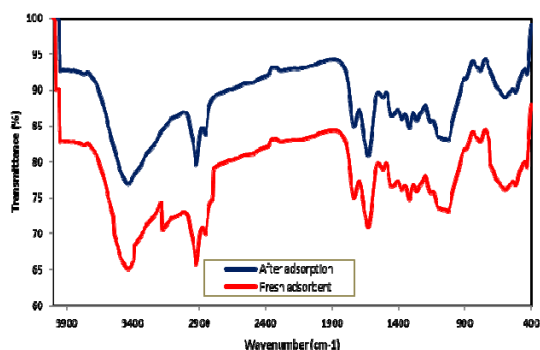
تاثیر غلظت اولیه آلاینده

صنایع مختلف ممکن است فاضلاب‌های با غلظت آلاینده متفاوت تولید نمایند، بنابراین این سوال در ذهن متبادر می‌گردد که عملکرد کربن فعال تهیه شده برای حذف فنل در غلظت‌های مختلف چگونه است. نتایج بررسی اثر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف فنل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف کاهش می‌یابد و با گذشت زمان در غلظت‌های متفاوت راندمان حذف افزایش می‌یابد (تصویر شماره ۴).

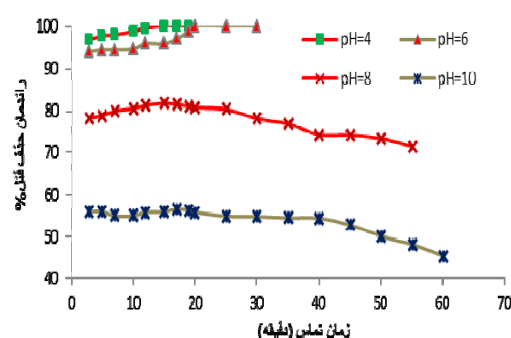
تاثیر مقدار اولیه جاذب

با توجه به این که جذب یک فرایند سطحی است، مقدار در دسترس سطح برای جذب و توده جاذب تاثیر به‌سزایی بر راندمان جذب دارد. بنابراین، تاثیر غلظت جاذب بر حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت (تصویر

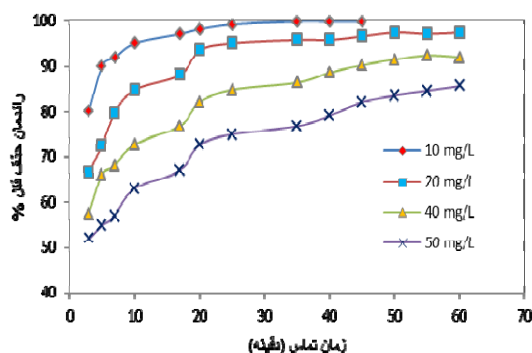
شماره ۵). نتایج نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۲۵ تا ۳ g/L راندمان حذف فنل افزایش می‌یابد. هر چند با افزایش بیش‌تر مقدار جاذب (بیش از ۳ g/L)، راندمان حذف فنل ثابت ماند.



تصویر شماره ۲: طول موج FTIR کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار از ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1}



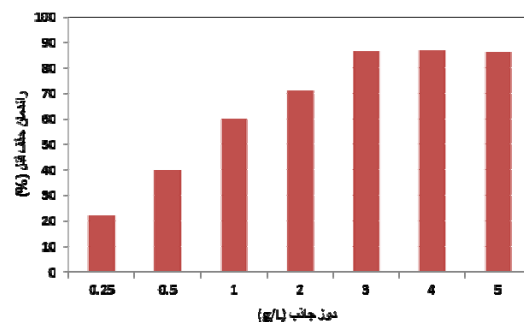
تصویر شماره ۳: تاثیر pH و زمان تماس بر راندمان حذف فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار (غلظت فنل: ۵۰ mg/L، غلظت جاذب: ۳ g/L)



تصویر شماره ۴: تاثیر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف فنل با کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار (pH محلول: ۴، غلظت جاذب: ۳ g/L)

جدول شماره ۳: ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار

لانگمویر		
R^2	Q_{max}	K_L
۰/۹۹۵	۱۷۲/۴۱	۰/۱۰۳
فروندلیچ		
R^2	k_f	n
۰/۸۶۶	۳۲/۳۷	۳/۴۵
تمکین		
R^2	B	A
۰/۹۸۲	۴۷/۶	۲/۰۱



تصویر شماره ۵: تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فنل (غلظت فنل: ۴۰ mg/L، pH محلول: ۴)

سنتیک جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار
نتایج مطالعه سنتیک جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه، نشان داد که جذب فنل، از سنتیک درجه دو کاذب تبعیت می‌کند. نتایج برازش داده‌ها با مدل سنتیک درجه اول و دوم کاذب در جدول شماره ۴ ارائه شده است.

بحث

مشخصات جاذب

نتایج حاصل از بررسی مشخصات کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار نشان داده است که این ماده جاذب دارای سطح معادل $1068 \text{ m}^2/\text{g}$ است که در مقایسه با سایر کربن‌های فعال (۲۵،۲۰،۶) بالاتر می‌باشد. علاوه بر زیاد بودن سطح جاذب، حضور گروه‌های

ایزوترم جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار ارائه موفق دینامیک جداسازی آلاینده از محلول بستگی به توصیف مناسب جداسازی تعادلی بین دو فاز دارد (۲۵). ثابت‌های ایزوترم جذب می‌تواند مشخصات سطحی جاذب، کشش جاذب و آلاینده به یکدیگر و هم‌چنین ظرفیت جذب آلاینده را مشخص کند. بنابراین، ایزوترم‌های جذب با ارائه این اطلاعات مهم، برای طراحی و بهینه نمودن فرایند جذب می‌تواند مفید باشد. در این مطالعه از ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جهت تحلیل جذب فنل توسط کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار استفاده گردید. نتایج این مطالعه در جدول شماره ۳ آورده شده است. با توجه به ضریب همبستگی مدل‌های جذب استفاده شده جذب فنل از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

جدول شماره ۴: نتایج مدلینگ سنتیک درجه اول و دوم کاذب جذب فنل بر روی کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار

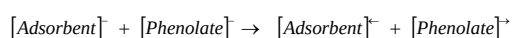
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$				معادله درجه اول کاذب
۵۰	۴۰	۲۰	۱۰	غلظت فنل، mg/L
$\ln(q_e - q_t) = 2.0991 - 0.0187t$	$\ln(q_e - q_t) = 1.5422 - 0.0176t$	$\ln(q_e - q_t) = 0.9660 - 0.0148t$	$\ln(q_e - q_t) = 0.3225 - 0.0123t$	مدل
۰/۷۹۸	۰/۸۳۹	۰/۸۶۴	۰/۸۹۷	R^2
۰/۰۱۸۷	۰/۰۱۷۶	۰/۰۱۴۸	۰/۰۱۲۳	$k_1, (\text{min}^{-1})$
۸/۱۶	۴/۶۷	۲/۷	۱/۰۳	$(q_{cal}) \text{ mg/g}$
۱۷/۱	۱۱/۰۸	۷/۷۷	۳/۹۸	$(q_{exp}) \text{ mg/g}$
$t/q_e = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$				معادله درجه دوم کاذب
۵۰	۴۰	۲۰	۱۰	غلظت فنل، mg/L
$t/q_e = 0.27224 + 0.067t$	$t/q_e = 0.3134 + 0.039t$	$t/q_e = 0.2621 + 0.0494t$	$t/q_e = 0.2054 + 0.02959t$	مدل
۰/۹۹۶	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۱	R^2
۰/۰۱۶۵	۰/۰۳۴۳	۰/۰۸۵۲	۰/۴۲۶۳	$k_2, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$
۱۴/۹۳	۹/۶۲	۶/۶۹	۳/۳۸	$(q_{cal}), \text{mg/g}$
۱۷/۱	۱۱/۰۸	۷/۷۷	۳/۹۸	$(q_{exp}), \text{mg/g}$

عاملی قوی بر سطح جاذب توانایی آن را در حذف آلاینده‌هایی نظیر فنل افزایش داده است. بر اساس آنالیز FTIR، گروه‌های عاملی فعال بر سطح کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار شامل OH، CH، C-O، C=O، می‌باشد. به طوری که در باندهای نزدیک در طول موج 3100 تا 3600 cm^{-1} گروه‌های OH، H و در طول موج 1100 تا 1300 cm^{-1} گروه‌های C-O وجود دارد (۶). در طول موج‌های 600 تا 1700 و 2890 تا 2960 cm^{-1} و 3350 تا 3450 به ترتیب گروه‌های C-O، C=O، CH- و OH دیده شدند (۲۶). تغییرات عمده پیک گروه‌های عاملی بعد از جذب نشان‌دهنده موثر بودن مکانیزم شیمیایی و پیوند هیدروژنی بین هیدروژن گروه‌های عاملی و هیدروژن گروه هیدروکسیل فنل در جذب فنل است. در تصاویر SEM قبل از جذب، جاذب دارای حفره‌های مشخص و سطحی بسیار صاف است، در حالی که تصویر SEM بعد از جذب با همان بزرگ‌نمایی نشان‌دهنده حفره‌های کوچک‌تر و سطحی ناصاف‌تر است. این تغییرات سطح جاذب تلویحاً بیانگر واکنش جاذب با فنل است. مقدار دانسیته حجمی، خاکستر و عدد یدی این تحقیق با مطالعات احمد و تیدان همخوانی دارد (۲۷). بالا بودن عدد یدی جاذب مورد مطالعه بیانگر قدرت جذب بالای آن در حذف آلاینده‌های آلی با وزن مولکولی کم نظیر فنل است.

تأثیر pH/اولیه محلول بر راندمان حذف فنل

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیرگذار است (۶). همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافته است. علت این پدیده به ساختار آنیونی فنل و pH_{zpc} کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار ارتباط دارد. pH_{zpc} یکی از پارامترهایی است که در فرایند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. pH_{zpc} نشان‌دهنده نقطه‌ای است که در آن بار در سطح ماده جاذب صفر است و در pH های بالاتر از آن سطح ماده جاذب دارای بار منفی بوده و در پایینتر از آن سطح

جاذب دارای بار مثبت می‌باشد (۶). در این مطالعه pH_{zpc} کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار برابر با $7/3$ تعیین گردید. بدین معنی که در pH های بالاتر از $7/3$ بار الکتریکی سطحی جاذب به صورت منفی است. بر این اساس، با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی فنل (و تشکیل آنیون فالات) در این شرایط (pH های قلیایی) جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده (۲۸) و راندمان جذب بر اساس فرمول زیر کاهش می‌یابد:



این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. Banat و همکارانش در سال ۲۰۰۰ گزارش کرده‌اند که درصد جذب فنل بر روی بنتونیت با افزایش pH کاهش می‌یابد (۲۹). نتایج مشابهی توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است (۵، ۱۹، ۳۰). این محققین نیز تأثیر pH در افزایش جذب آلاینده بر سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی جاذب نسبت داده‌اند. در pH پایین‌تر از pH_{zpc} سطح جاذب توسط گروه‌های عاملی کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه و باعث افزایش بار مثبت بر سطح جاذب می‌شود. با توجه به ماهیت آنیونی فنل ($\text{pK}_a=10$) در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و راندمان حذف افزایش می‌یابد.

تأثیر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف فنل

نتایج مطالعه حاضر نشان داد غلظت اولیه فنل تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف داشته است. میزان فنل حذف شده در زمان تماس ۳۵ دقیقه برای غلظت‌های فنل ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۹۹، ۹۵، ۸۶ و ۷۶ درصد بوده است. جذب سریع در مرحله اولیه ناشی از نیروی محرکه‌ی بزرگی است که به علت در دسترس بودن سطوح زیاد جاذب و کم بودن مولکول فنل بوجود می‌آید. با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، راندمان حذف فنل بسیار جزئی تغییر کرده است. به

عبارت دیگر فرایند جذب در ۳۵ دقیقه به تعادل رسیده است. کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه ی فنل به این علت است که تعداد جایگاه های جذب بر سطح جذب در محلول ثابت است، بنابراین با افزایش غلظت فنل تعداد جایگاه های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و در نتیجه راندمان کاهش یافته است (۳۱،۱۰). این نتایج با یافته های برخی از محققین همسو است، قادر و همکارانش نشان دادند که جذب فنل بر روی جذب مورد مطالعه در مدت زمان ۱۵ دقیقه به تعادل می رسد که با یافته های این مطالعه نزدیک است (۳۲). از طرفی نتایج این مطالعه با یافته های برخی محققین متفاوت است. Kilic و همکارانش (۳۳) در مطالعه جذب فنل توسط کربن فعال گزارش کردند که جذب فنل بر روی جذب مطالعه شده در مدت ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. دارائی و همکارانش (۳۴) زمان حدود ۵ ساعت را برای تعادل جذب فنل توسط جذب پر شتر مرغ گزارش نموده اند. اختلاف در گزارش نتایج محققین را می توان با شرایط آزمایش، نوع جذب و اصلاحات اعمال شده روی جذب ها توضیح داد. زمان تعادل بسیار کم کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار در حذف فنل بیانگر پتانسیل این جذب در عملیاتی نمودن آن جهت تصفیه آلاینده ها است.

تاثیر دوز جذب بر راندمان حذف فنل

نتایج نشان داد با افزایش دوز جذب از ۰/۲۵ به ۳ گرم در لیتر، برای غلظت فنل ۴۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۲۲ درصد به ۸۶ درصد رسیده است و برای دوزهای جذب بیش تر از ۳ گرم در لیتر راندمان حذف تقریباً ثابت بوده است. افزایش جذب فنل تا دوز جذب ۳ گرم در لیتر ناشی از افزایش تعداد محل های در دسترس برای جذب فنل است (۶). دلیلی که برای عدم افزایش جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار برای دوزهای جذب بیش تر از ۳ گرم در لیتر می توان بیان نمود، همپوشانی محل های جذب بر

سطح جذب است که منجر به کاهش محل های جذب و در نتیجه کاهش راندمان و میزان جذب شده است (۲۱). بنابراین دوز جذب ۳ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه برای انجام آزمایش های بعدی تعیین شد. دوز بهینه ی جذب در اکثر مطالعات گذشته (۳۶،۳۵،۲۱) بالاتر از ۳ گرم در لیتر است که نشان می دهد جذب مورد مطالعه پتانسیل مناسبی برای جذب آلاینده ها در مقیاس عملیاتی دارد.

ایزوترم و سنتیک جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها روی جذب های مختلف، تعیین ایزوترم ها و سنتیک های جذب از مهم ترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه بعد از زمان تماس مناسب، دوز جذب و pH، مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر روی کربن فعال به دست آمده از درخت سپیدار تعیین گردید. نتایج نشان داد که داده های آزمایشگاهی با ایزوترم لانگمویر با مقدار R^2 بالا (۰/۹۹۵) بهتر توصیف می شوند. ظرفیت جذب به دست آمده از مدل ایزوترم لانگمویر mg/g ۱۷۲/۴۱ بود که در مقایسه با دیگر جذب ها (۳۷،۳۲،۲۲)، این جذب بسیار کارآمد به نظر می رسد. این که داده های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری با مدل لانگمویر داشت ناشی از توزیع هموزن جایگاه های فعال بر سطح کربن فعال می باشد، چرا که معادله لانگمویر بر این فرض استوار بوده که سطح جذب هموزن است. در این ارتباط نتایج مشابهی برای جذب آلاینده ها از محلول آبی با کربن فعال گزارش شده است (۳۸،۳۵،۳۳). هر چند دیگر مطالعات (۳۴،۱۱) جذب فنل توسط جذب های طبیعی نشان داد که داده های آزمایشگاهی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می نماید. تفاوت در گزارش ها می تواند ناشی از تفاوت شرایط آزمایش جذب و نوع جذب مورد استفاده باشد. مقدار پارامتر n در ایزوترم فروندلیچ (که بیش تر از عدد یک می باشد) نشان دهنده مناسب

بودن جذب فنل به کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار است (۳۹). ثابت‌های A و B و ضریب همبستگی (R^2) مدل ایزوترم تمکین به ترتیب ۲/۰۱، ۴۷/۶، ۰/۹۸۲ به دست آمد. بنابراین، جذب فنل با کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار با مقدار انرژی باند شونده بالایی توصیف می‌شود (۶). همچنین پتانسیل جذب تمکین ($B \ln A.C_e$) برای جذب مورد نظر ۴۲/۱۲ کیلو ژول بر مول تعیین گردید که نشان دهنده ایجاد باند قوی بین مولکول فنل و سطح جاذب است (۴۰). سنتتیک جذب فنل روی کربن فعال به دست آمده از درخت سپیدار بوسیله مدل سنتتیک درجه دو کاذب بهتر توصیف شد، به طوری که ضرایب همبستگی مدل درجه دو بیشتر از درجه یک بود. به علاوه میزان ضریب همبستگی نتایج نشان داد که میزان ظرفیت جذب q_e به دست آمده از مطالعات تجربی با q_e محاسبه شده از مدل درجه دو تطابق بیشتری دارد. جدول شماره ۴ نشان می‌دهد که مقدار ثابت واکنش k_2 با افزایش غلظت اولیه فنل کاهش یافته است. این پدیده نشان دهنده رقابت مکان‌های جذب در تصاحب فنل در غلظت‌های بالاتر است. نتایج این مطالعه با سایر مطالعات جذب فنل (۴۱، ۳۲، ۲۹، ۱۰) که نشان دادند مدل سنتتیک واکنش از نوع درجه دوم کاذب

است همخوانی دارد.

این مطالعه نشان داد که راندمان جذب فنل با افزایش زمان تماس، کاهش غلظت اولیه فنل و افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد. حداکثر حذف فنل به میزان ۱۰۰ درصد در pH برابر ۴ بدست آمد. فرایند جذب در زمان ۳۵ دقیقه به تعادل رسید. جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه از مدل ایزوترم لانگمویر (با حداکثر جذب ۱۷۲/۴۱ mg/g) و سنتتیک درجه دوم کاذب تبعیت نمود. به طور کلی، کربن فعال تهیه شده از درخت سپیدار پتانسیل مناسبی در حذف آلانینده فنل دارد و جهت استفاده در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل توصیه می‌گردد. از آنجایی که استفاده از جاذب منوط به تعیین تاثیر کلیه پارمترهایی نظیر درجه حرارت، اثر هم زمان سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها و قابلیت استفاده مجدد جاذب است، مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این جاذب توسط سایر محققین پیشنهاد می‌گردد.

سپاسگزاری

این مقاله با حمایت مالی شرکت ملی صنایع پتروشیمی (با کد پروژه: NPC-HSE-11-93-E) و حمایت تکنیکی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر انجام شده است.

References

1. Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. Desalination 2010; 261(1-2): 3-18.
2. Ramavandi B, Jafarzadeh M, Sahebi S. Removal of phenol from hyper-saline wastewater using Cu/Mg/Al-chitosan-H₂O₂ in a fluidized catalytic bed reactor. Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis 2014; 111(2): 605-620.
3. Bhatnagar A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. J Hazard Mater 2007; 139(1): 93-102.
4. Veeresh GS, Kumar P, Mehrotra I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. Water Res 2005; 39(1): 154-170.
5. Dutta NN, Borthakur S, Baruah R. A Novel Process for Recovery of Phenol from Alkaline Wastewater: Laboratory Study and Predesign Cost Estimate. Water Environ Res 1998; 70(1): 4-9.
6. Asgari G, Ramavandi B, Sahebi S. Removal of a cationic dye from wastewater during

- purification by *Phoenix dactylifera*. *Desalination and Water Treatment* 2014; 52(37-39): 7354-7365.
7. Ramavandi B, Farjadfard S, Ardjmand M. Mitigation of orange II dye from simulated and actual wastewater using bimetallic chitosan particles: Continuous flow fixed-bed reactor. *J Environ Chem Eng* 2014; 2 (3): 1776-1784.
 8. Han R, Ding D, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technol* 2008; 99(8): 2938-2946.
 9. Gokce Y, Aktas Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Appl Surf Sci* 2014; 313: 352-359.
 10. Dyanati Tilaki RA, Yousefi Z, Yazdani-Cherati J, Balarak D. The Ability of Azolla and Lemna Minor Biomass for Adsorption of Phenol From aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(106): 141-146 (Persian).
 11. Dyanati R, Yousefi Z, Yazdani Jerati J, Balarak D. Investigating Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Dried Azolla. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 13-20 (Persian).
 12. Diyanati RA, Yazdani Cherati J, Belarak D. Effect of Sorbitol on Phenol Removal Rate by Lemna Minor. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 58-65 (Persian).
 13. Zazouli MA, Yazdani cherati J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
 14. López FA, Centeno TA, García-Díaz I, Alguacil FJ. Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013; 104: 551-558.
 15. Gil RR, Ruiz B, Lozano MS, Martín MJ, Fuente E. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chem Engin J* 2014; 245: 80-88.
 16. Bautista-Toledo MI, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Carrasco-Marín F, Sánchez-Polo M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon* 2014; 73: 338-350.
 17. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(109): 195-204 (Persian).
 18. American Public Health Association APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: APHA-AWWA-WEF; 2005.
 19. Hameed BH, Salman JM, Ahmad AL. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J Hazard Mater* 2009; 163(1): 121-126.
 20. Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem Eng J* 2007; 127(1-3): 111-119.
 21. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 2004; 42(3): 547-557.
 22. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. Adsorption studies

- of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 1029-1039.
23. Eaton AD, Franson MAH. Association APH, Association AWW, Federation WE. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater: American Public Health Association; 2005.
 24. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
 25. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Cheml Eng J* 2010; 157(2-3): 348-356.
 26. Ramavandi B, Asgari G, Faradmal J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization. *Korean J Chem Eng* 2014; 31 (12): 2207-2214.
 27. Ahmed MJ, Theydan SK. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. *Ecotoxicol Environ Saf* 2012; 84: 39-45.
 28. Ramavandi B, Akbarzadeh S. Removal of metronidazole antibiotic from contaminated water using a coagulant extracted from *Plantago ovata*. *Desal Water Treat* 2014; 2014; (ahead-of-print): 1-8.
 29. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut* 2000; 107(3): 391-398.
 30. Yang G, Chen H, Qin H, Feng Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Appl Surf Sci* 2014; 293: 299-305.
 31. El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S. Evaluation of Performance of Animal Bone Meal as a new low cost adsorbent for the removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society* 2012; (ahead-of-print).
 32. Gundogdu A, Duran C, Senturk HB, Soylak M, Ozdes D, Serencam H, et al. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study. *J Chem Eng Data* 2012; 57(10): 2733-2743.
 33. Kilic M, Apaydin-Varol E, Pütün AE. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2011; 189(1-2): 397-403.
 34. Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh AR. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2010; 20(79): 81-87 (Persian).
 35. Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 326-334.
 36. Zheng Y, Yu S, Shuai S, Zhou Q, Cheng Q, Liu M, et al. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. *Desalination* 2013; 314: 89-95.
 37. Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014; 106: 41-47.

38. Pajoooheshfar SP, Saeedi M. Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environ Res* 2009; 81(6): 641-648.
39. Chen 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. *J Anal Appl Pyrol* 2012; 98: 159-165.
40. Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J Hazard Mater* 2006; 135(1-3): 264-273.
41. Mohd Din AT, Hameed BH, Ahmad AL. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 1522-1529.