

بررسی جذب فنل از محلول‌های آبی با استفاده از کربن هسته انار

حسین قنادزاده گیلانی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

علی قنادزاده گیلانی*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

پریسا آزمون

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: این پژوهش باهدف بررسی کارایی کربن هسته انار در جذب فنل از محلول‌های آبی انجام شده است. بدین منظور نمونه پساب دارای فنل به‌طور مصنوعی در مقیاس آزمایشگاهی در آب یون‌زدایی شده و در یک راکتور ناپیوسته، اثر عامل‌های مؤثر مانند pH اولیه محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه فنل و اثر دما بررسی شد. غلظت فنل باقی‌مانده در نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۷۰ نانومتر تعیین شد و برای تجزیه و تحلیل داده‌ها نرم‌افزار EXCEL به‌کاربرده شد. به‌منظور مطالعه سینتیک جذب سطحی، سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای مورد مطالعه قرار گرفت که نتیجه‌ها نشان‌دهنده تطابق بیش‌تر سینتیک شبه درجه دوم با داده‌های تجربی است. همچنین تطابق داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد که مقدار ضریب همبستگی ($R^2 = 0.99$) نشان‌دهنده تبعیت جذب فنل از هم‌دمای فروندلیچ است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد ΔG^0 ، آنتالپی استاندارد ΔH^0 و آنتروپی استاندارد ΔS^0 در دماهای گوناگون محاسبه شد. منفی بودن تغییرهای انرژی آزاد گیبس و آنتالپی نشان‌دهنده خود به خودی و گرمازا بودن فرایند جذب است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، میزان جذب فنل توسط کربن هسته انار با افزایش زمان تماس و گرم جاذب افزایش می‌یابد و با افزایش pH غلظت اولیه فنل و دما کاهش می‌یابد. بیش‌ترین درصد جذب فنل توسط کربن هسته انار برابر ۹۴٪ در pH بهینه ۲، مقدار جاذب ۱.۵ g در غلظت اولیه فنل معادل ۱۰۰ mg/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه به‌دست آمده است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده مشخص شد که کربن هسته انار یک جاذب ارزان‌قیمت و در دسترس محسوب شده و دارای پتانسیل بالا، در جذب فنل از محلول‌های آبی است.

واژه‌های کلیدی: فنل؛ هم‌دمای جذب سطحی؛ سینتیک جذب سطحی؛ کربن هسته انار.

KEYWORDS: Phenol; Adsorption isotherm; Adsorption kinetics; Pomegranate activated carbon.

+E-mail: aggilani@gmail.com

*عهدہ دار مکاتبات

مقدمه

فنل یک هیدروکربن آروماتیک و از مشتق‌های بنزن بوده که به‌طور معمول سالانه حدود ۶ میلیون تن در سراسر جهان تولید می‌شود. فنل اولین بار از قطران زغال‌سنگ در سال ۱۸۳۴ میلادی توسط یک شیمیدان آلمانی بنام *Runge* به دست آمد [۱]. فنل در حالت خالص جامد بی‌رنگ متمایل به سفید، رطوبت‌پذیر و بلوری است که بوی تند و شیرین و مشتمل‌کننده‌ای دارد. فنل یک ترکیب احتراق‌پذیر است. از طرفی حضور فنل در منابع آبی با طعم و بوی بدی همراه است. یکی از پیامدهای وجود ترکیب‌های فنلی، ایجاد ترکیب‌های کلروفنل در طی کلرزنی به آب آشامیدنی است که منجر به طعم و بوی زننده و نامناسب در آب می‌شود [۲]. فنل یک ماده سمی بوده و به‌سرعت از پوست جذب می‌شود و باعث سوزش و التهاب در محل تماس می‌شود. فنل در غلظت‌های بالا باعث کما، تشنج، یرقان و مرگ می‌شود و در داخل بدن بر روی کبد، کلیه‌ها، شش‌ها و سامانه عروقی اثر دارد [۳]. سازمان حفاظت محیط‌زیست امریکا EPA، فنل را به‌عنوان آلاینده با الویت بالا در نظر گرفته و به‌منظور حفاظت سلامت انسان، حد مجاز فنل را در پساب خروجی صنایع برای تخلیه به منابع آبی معادل ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده است [۴]. سازمان بهداشت جهانی WHO حد مجاز فنل در آب آشامیدنی را 0.702 mg/L تعیین نموده است [۱]. فنل یک ماده خام مهم برای تولید تجاری انواع زیادی از رزین‌های فنلی و اپوکسی، چسب و پلی‌آمیدها، قارچ‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها است. فنل همچنین در صنایع داروسازی شامل پماد، قطره‌های گوش و بینی، لوسیون تبخال، دهان شویه، قطره دندان درد، پماد ضد درد و لوسیون ضد عفونی‌کننده کاربرد دارد [۵، ۲]. فنل و ترکیب‌های فنلی در غلظت‌های گوناگون، در پساب‌های کشاورزی و پساب بسیاری از صنایع مانند پالایشگاه‌های نفت، کوره‌های زغال‌سنگ، کک‌سازی‌ها، کارخانه‌های پتروشیمی، صنایع دارو، پلاستیک، چوب، رنگ و کارخانه‌های کاغذ و خمیرکاغذ وجود دارد [۶]. فنل به‌طور عمده با تخلیه پساب‌های این صنایع وارد محیط می‌شود و از آنجایی که یک ترکیب سمی است می‌تواند اثرهای زیان‌باری برای سلامت انسان و محیط داشته باشد، بنابراین به‌منظور حفظ سلامت انسان و محیط در مقابل اثرهای مضر فنل، نیاز است که پساب‌های دارای این ترکیب‌های سمی پیش از تخلیه به محیط با یک روش مؤثر و کارآمد تصفیه شوند. مکانیسم‌های بسیاری جهت حذف ترکیب‌ها فنلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله می‌توان به تبادل یونی [۷]،

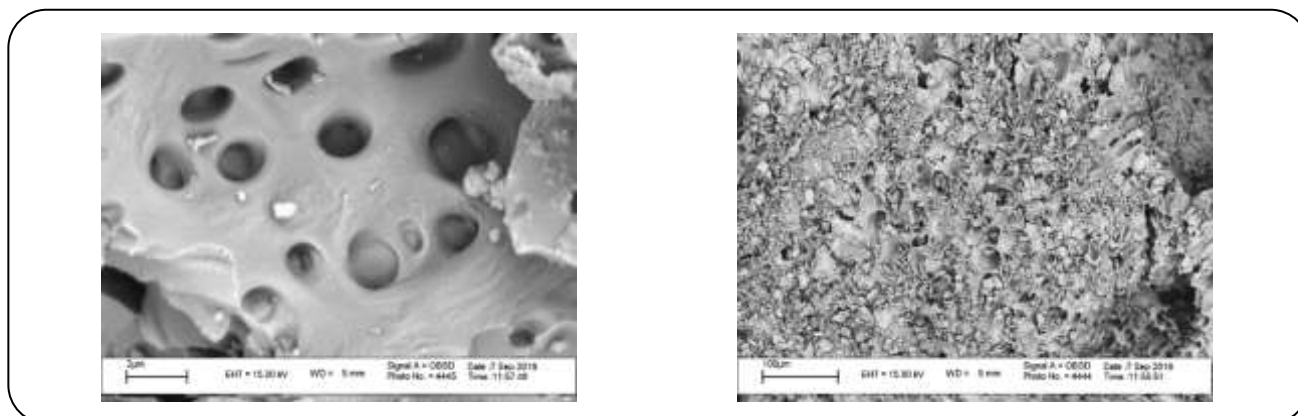
فیلتراسیون غشایی [۸]، اکسیداسیون الکتروشیمیایی [۹]، تجزیه زیستی [۱۰]، استخراج با حلال [۱۱]، جذب سطحی [۱۲] اشاره نمود که هر کدام دارای برتری‌ها و ضعف‌هایی می‌باشند. فرایند جذب سطحی یک فناوری کارآمد، مؤثر و اقتصادی است که در مقایسه با فناوری‌های دیگر دارای طراحی ساده، سرعت بیش‌تر و قابلیت انعطاف بیش‌تر است و در برابر آلاینده‌های سمی حساس نیست و نیاز به مواد شیمیایی خطرناک ندارد. همچنین در این روش آلاینده جذب‌شده را می‌توان بازیافت نمود. در حال حاضر فناوری جذب سطحی به‌طور گسترده‌ای به‌منظور حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی از محلول‌های آبی و به‌طور کلی خالص‌سازی جریان‌های آلوده و رقیق کردن پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳، ۱۴].

کربن فعال یکی از جاذب‌های سطحی بسیار متداول و شناخته‌شده است که توانایی حذف بیش‌تر شکل‌های مواد آلی از جمله فنل را دارد. توانایی جذب سطحی کربن فعال، به منشأ ماده اولیه، روش فعال‌سازی و ویژگی‌های ساختاری آن مانند اندازه منافذ، میزان تخلخل، نسبت سطح به حجم و مساحت سطح بستگی دارد [۱۵]. ولی به دلیل هزینه‌های بالای تهیه و نیاز به صرف هزینه بالا احیای، استفاده از این جاذب از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست و استفاده از سایر جاذب‌های جایگزین مورد توجه قرار گرفته است. کربن فعال را می‌توان از طیف گسترده‌ای از دورریزهای کشاورزی مانند هسته هلو، پوسته نارگیل، هسته خرما، خاکاره، سیوس برنج تولید کرد [۲۰ - ۱۶]. امروزه به‌کارگیری دورریزهای کشاورزی در فرایندهای جذب سطحی به‌عنوان جاذب‌های ارزان و در دسترس به‌طور گسترده‌ای رواج پیدا کرده است. انار سالیانه به میزان یک و نیم میلیون تن در جهان تولید می‌شود، ایران نیز سهم بزرگی از تولید این فراورده را به خود اختصاص داده است [۲۲، ۲۱]. دورریزهای این میوه که شامل پوست و دانه است به‌طور عمده در کارخانه‌ها رب و آبمیوه تولید می‌شود. در نتیجه هدف از این پژوهش بررسی کارایی کربن فعال به دست آمده از هسته انار به‌عنوان جاذب ارزان‌قیمت در جذب فنل از محلول‌های آبی است. همچنین مطالعه اثر پارامترهای گوناگون نظیر، pH اولیه محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه فنل و دما، بر روی میزان جذب فنل صورت گرفته است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

فنل استفاده شده به‌منظور تهیه نمونه پساب مصنوعی در مقیاس آزمایشگاهی، با درجه خلوص ۹۹/۹٪ به‌صورت جامد،



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) کربن هسته انار با بزرگنمایی ۲ و ۱۰۰ میکرومتر.

جاذب دارای سطح نامنظم و ناهمگن بوده و سطح جاذب دارای تخلخل ریزودرشت و حفره‌های زیادی است؛ که این امر موجب افزایش سطح تماس بین محلول و جاذب و افزایش مکان‌های فعال جذب شده و در نتیجه ظرفیت جذب جاذب را افزایش می‌دهد.

آنالیز فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب، آنالیز FT-IR جاذب برای کربن هسته انار پیش و پس از فرایند جذب انجام شده که در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف FT-IR ابزار مناسبی برای شناسایی انواع پیوندهای شیمیایی، گروه‌های عاملی (مولکول آلی یا غیر آلی) با استفاده از یک طیف جذبی فروسرخ می‌باشد که از روی طول موج نوری جذب شده، پیوندها شناسایی می‌شوند تا درک کلی نسبت به ساختار شیمیایی جاذب‌ها پیش و پس از جذب و قابلیت واکنش آن‌ها با آلاینده موجود در محلول مشخص شود. به همین منظور این آنالیز در گستره طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شده است.

در طیف FT-IR کربن هسته انار یک پیک بیشینه عریض در طول موج 3449 cm^{-1} دیده می‌شود که نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل (OH-) و ترکیب‌های آب جذب شده در ساختار جاذب است. یک پیک تیز در 1635 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه H-O-H مولکول‌های آب و پیوند آلکن (C=C) حلقه آروماتیک می‌باشد. یک پیک کوچک در طول موج 2900 دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های C-H لیگنین و پلی ساکارید است. دو پیک در طول موج 420 و 477 در طیف جذبی وجود دارد که مربوط به ارتعاش‌های خمشی Si(Al)-O است که پس از فرایند جذب این پیک‌ها حذف می‌شوند

از شرکت مرک آلمان خریداری شد. pH محلول‌های مورد آزمایش با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار توسط pH متر دیجیتالی Genway مدل 3505 تنظیم شدند. همه مواد توسط ترازو دیجیتالی AND electronic analytical balance مدل HR-200 با دقت ۴ رقم اعشار بر حسب گرم توزین شدند. شیکر مجهز به سامانه حمام آب ترموستات دار مدل GFL برای اختلاط محلول‌ها به کار گرفته شده است. به منظور تعیین غلظت فنل در نمونه‌ها استاندارد و مجهول از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل analytical jena در طول موج 270 نانومتر استفاده شده است.

تهیه و آماده‌سازی جاذب

به منظور تهیه کربن فعال از هسته انار، ابتدا دانه انار توسط آب دو بار تقطیر، چندین مرتبه شستشو داده شدند تا هرگونه ناخالصی از آن حذف شود. سپس، به منظور حذف رنگ، دانه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در استون قرار گرفتند. پس از زمان مورد نظر، نمونه‌ها با آب دو بار تقطیر چندین مرتبه شستشو داده شدند و سپس به مدت ۱۰ ساعت در دمای 70 درجه سلسیوس در آن به‌طور کامل خشک شدند. برای تولید کربن فعال، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در کوره سرمایی در دمای 400 درجه سلسیوس قرار داده شدند. کربن تولید شده، پس از سرد شدن در دمای محیط توسط هاون دستی خرد شد و با الک استاندارد ASTM به اندازه مش ۳۰ دانه‌بندی شد. جاذب آماده شده تا زمان مصرف در دسیکاتور نگهداری شد.

تعیین ویژگی‌های جاذب

آزمون SEM

ریخت‌شناسی سطح جاذب با بزرگنمایی ۲ و ۱۰۰ میکرومتر در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل دیده می‌شود

معینی جاذب به آن‌ها افزوده شد، سپس محلول‌های به دست آمده به مدت زمان مشخصی روی شیکر قرار داده شدند. پس از سپری شدن زمان موردنظر، جاذب با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۰ از محلول جدا شد و غلظت فنل باقی‌مانده در محلول، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible در طول موج ۲۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. متغیرهای مورد آزمایش در این پژوهش، pH اولیه (۲، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۲)، مقدار جاذب (۰،۱، ۰،۳، ۰،۵، ۱، ۱،۵، ۲، ۲،۵، ۳ گرم)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه آلاینده (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۲۲، ۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سلسیوس) بوده است.

ظرفیت جذب فنل یا مقدار فنل جذب‌شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g) از معادله‌ی (۱) به دست می‌آید [۲۶]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن V حجم محلول بر حسب (L)، m مقدار جاذب بر حسب گرم، C_0 و C_e به ترتیب غلظت فنل در حالت اولیه و در حالت تعادل است (mg/L). درصد حذف فنل از محلول آبی با استفاده از معادله‌ی (۲) تعیین می‌شود [۲۷]:

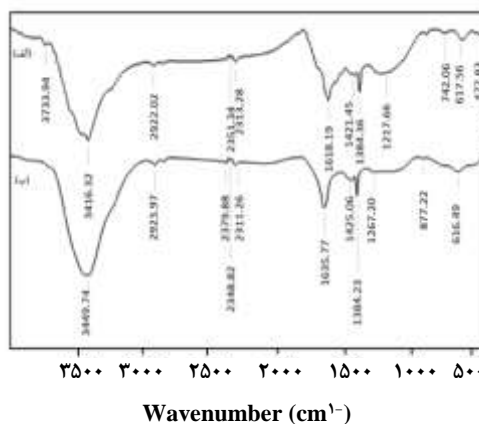
$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این پژوهش، بعد از مشخص شدن شرایط بهینه، مطالعه‌های سینتیک و هم‌دمای جذب سطحی صورت گرفت. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی به‌منظور بررسی دلخواه بودن فرایند جذب فنل بروی کربن هسته‌دار تعیین شد. همه داده‌های به‌دست‌آمده از مرحله‌های گوناگون آزمایش‌ها و سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده، به کمک نرم‌افزار EXCEL مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

اثر pH اولیه محلول

pH یکی از عامل‌های مهمی است که با تأثیر بر بار سطحی جاذب و ساختار آلاینده (درجه یونیزاسیون) در راندمان جذب تأثیرگذار است [۲۸]. به‌منظور بررسی اثر pH بر روی میزان



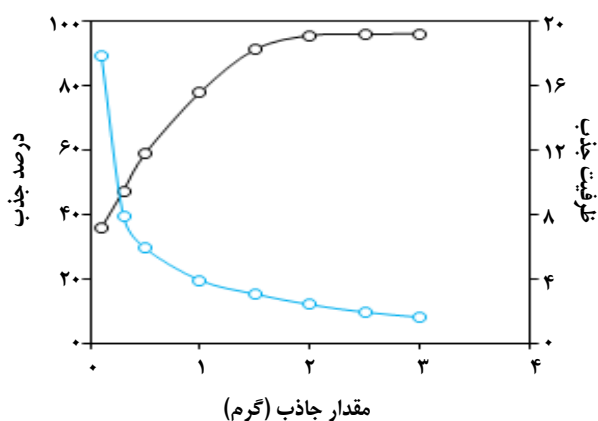
شکل ۲- طیف FT-IR کربن هسته‌دار (الف) پیش فرایند جذب (ب) پس از فرایند جذب.

که نشان‌دهنده درگیر شدن این پیوندها با آلاینده موردنظر طی فرایند جذب است. دو پیک در طول موج 1384 و 1425 cm^{-1} به ترتیب مربوط به باند آلکان (C-C) و پیوند C-O در گروه‌های استر، اتر و کربوکسیلیک می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از طیف‌سنجی نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی گوناگون مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک، اترها و استرها است و کم شدن شدت پیک‌ها پس از فرایند جذب نشان‌دهنده مصرف گروه‌های عاملی موجود در جاذب در اثر جذب فنل است [۲۵-۲۳].

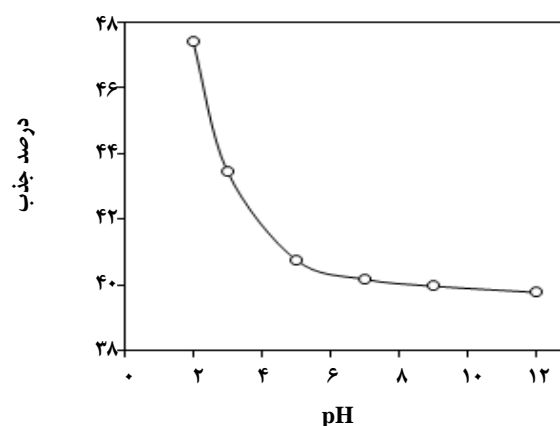
روش آزمایش

در فرایند جذب سطحی در محلول‌های مایع، ظرفیت جذب به پارامترهایی مانند ویژگی‌های فیزیکی جاذب (ساختار حفره‌ها، میزان خاکستر، گروه‌های عاملی، پیش ماده، روش آماده‌سازی جاذب)، طبیعت ماده جذب‌شونده (حلالیت، pK_a ، گروه‌های عاملی، قطبیت، وزن مولکولی، اندازه) و شرایط محلول (pH، قدرت یونی، غلظت ماده جذب‌شونده، دسترسی به اکسیژن) بستگی دارد. با توجه به هدف‌های در نظر گرفته‌شده در این پژوهش، ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ ppm فنل، از حل کردن ۱ g فنل بلوری در آب دو بار تقطیر تهیه شد و در تمام آزمایش‌ها از افزودن مقدار مشخصی از محلول استوک به آب دو بار تقطیر به‌منظور تهیه غلظت مشخصی از فنل استفاده شد.

در راستای انجام آزمایش‌ها ابتدا ۵۰ mL محلول با غلظت معین از فنل در ارلن ۱۰۰ mL ساخته و با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار pH محلول‌ها تنظیم شد و به مقدار



شکل ۴- اثر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب فنل توسط کربن هسته انار.



شکل ۳- اثر pH بر درصد جذب فنل توسط کربن هسته انار.

به دست آمده است و در تمام آزمایش‌ها، به منظور رسیدن به بیشترین میزان جذب، pH محلول‌ها در این مقدار تنظیم شد. در پژوهشی که توسط نواین کمال امین و همکاران بر روی جذب رنگ توسط کربن هسته انار انجام شده است دیده شد که با افزایش pH محلول، میزان جذب رنگ کاهش یافته و بیشترین میزان جذب در pH برابر ۲ به دست آمده است [۲۱]. همچنین نتیجه‌های همانندی توسط تورایا بوهلی و همکاران در جذب فنل بر روی کربن هسته خرما گزارش شده است [۳۰].

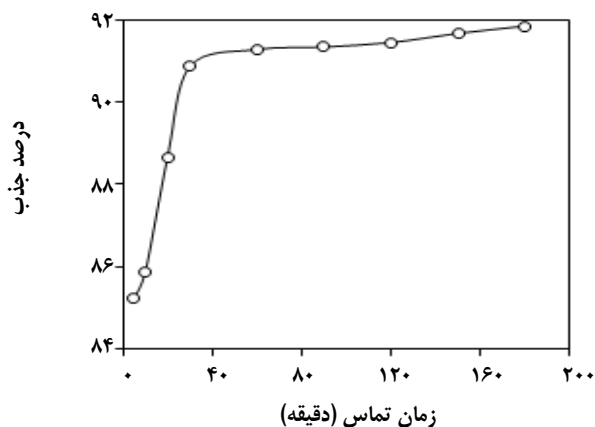
اثر مقدار جاذب

پس از تعیین مقدار pH بهینه از آزمایش اول، در مرحله بعد، اثر مقدار جاذب بر روی میزان جذب فنل، بررسی شده است. بدین منظور ۸ محلول آبی فنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه کرده، پس از تنظیم pH محلول‌ها در مقدار ۲، به ترتیب مقدار به نمونه‌ها افزوده شده و برای مدت ۲ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده می‌شود. این آزمایش باهدف یافتن مقدار جاذب بهینه به منظور رسیدن به بیشترین بازده حذف فنل انجام شده است. مقدار گرم بهینه به دست آمده در این آزمایش در آزمایش‌ها بعدی به کار برده شده است. نتیجه‌های اثر مقدار جاذب بر درصد و ظرفیت جذب در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب فنل افزایش یافته درحالی‌که ظرفیت جذب (مقدار فنل جذب شده در واحد جرم جاذب) کاهش می‌یابد.

جذب فنل توسط کربن هسته انار، ۶ نمونه ۵۰ میلی‌لیتری از محلول فنل با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و پس از تنظیم pH محلول‌ها در بازه (۲-۱۲)، مقدار ۰.۳ g جاذب به تمام نمونه‌ها اضافه شد و به مدت ۲ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شد. پس از جداسازی جاذب از محلول و تعیین غلظت فنل باقی‌مانده، محاسبه‌های مربوط به درصد و ظرفیت جذب انجام شده و نتیجه‌های به دست آمده از آن، در شکل ۳ آورده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود با افزایش pH درصد جذب فنل کاهش یافته و بیشترین میزان جذب در pH برابر ۲ به دست آمده است. علت این امر به دلیل تأثیر pH محلول بر روی بار سطح جاذب و درجه یونیزاسیون فنل است. با توجه به این نکته که pK_a فنل به تقریب برابر ۱۰ است. برای $pH > pK_a$ فنل به صورت آنیون‌های فنلی جدا می‌شود و بار سطح جاذب منفی است. یون‌های OH^- با آنیون‌های فنل برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند و دافعه الکترواستاتیک بین بارهای منفی ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر آنیون‌های فنل در محلول‌های آبی حلالیت بیشتری نسبت به فنل دارند و این پیوندهای قوی آب و حل‌شونده باید قبل از عمل جذب شکسته شوند؛ اما در $pH < pK_a$ زمانی که pH محلول اسیدی است، سطح جاذب پروتونه شده و فنل در محلول به شکل ملکولی حضور دارد؛ در نتیجه مولکول‌های فنل در اثر جاذبه الکترواستاتیکی جذب سطح جاذب می‌شوند [۲۹]؛ بنابراین طبق نتیجه‌های دیده شده، pH بهینه برای جذب فنل بر روی کربن هسته انار ۲



شکل ۵- اثر زمان تماس بر روی درصد جذب فنل توسط کربن هسته انار.

هسته انار، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی در جدول ۱ گزارش شده است.

سینتیک شبه درجه اول

معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۰]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 \times t) \quad (3)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، ظرفیت جذب فنل در زمان t و در حالت تعادل بر حسب (mg/g) است و k_1 ثابت مدل شبه درجه اول بر حسب (1/min) است. مقدار k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آیند (شکل ۶).

سینتیک شبه درجه دوم

معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۵]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

k_2 ضریب مدل سینتیک شبه درجه دوم بر حسب (g/mg.min) مقدار q_e و k_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ، نمودار t/q_t بر حسب t محاسبه می‌شود. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با مدل شبه درجه دوم در شکل ۷ داده شده است.

سینتیک نفوذ درون ذره‌ای

مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای به بررسی مکانیسم نفوذ جذب شونده در جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت جذب می‌پردازد. معادله نفوذ درون ذره‌ای توسط وبر و موریس به صورت معادله‌ی (۵) بیان می‌شود [۳۶]:

افزایش مقدار جاذب، مساحت سطحی فعال و مؤثر و در نتیجه تعداد سایت‌های فعال در سطح جاذب را افزایش داده و باعث افزایش درصد جذب فنل می‌شود اما از سوی دیگر، به دلیل غیراشباع ماندن برخی از این سایت‌های فعال، میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش خواهد یافت [۳۱، ۳۲]. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان داده، این افزایش جذب در مقدار جاذب حدود ۱/۵ گرم به حالت تعادل رسیده است.

اثر زمان تماس

در این سری از آزمایش‌ها تغییرهای زمان تماس بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این بررسی به دست آوردن زمان تعادل و مطالعه سینتیک جذب با استفاده از این داده‌ها است. اثر زمان تماس بر میزان جذب در زمان‌های (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه) مورد آزمایش قرار گرفت. در این آزمایش نیز همانند مرحله‌های پیشین، پارامترهای بهینه شده ثابت و پارامتر مورد نظر متغیر است. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده است.

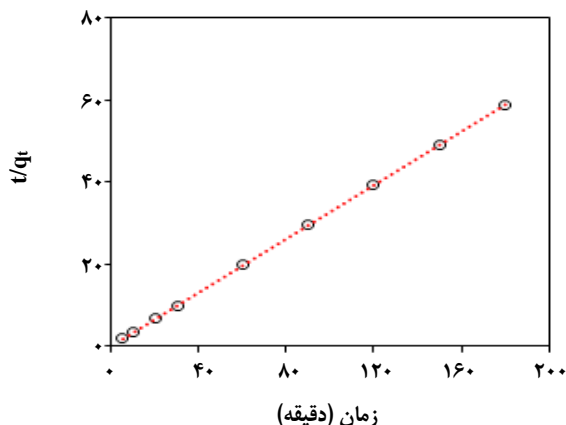
نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس میزان جذب فنل توسط کربن هسته انار افزایش یافته است (شکل ۳). به طوری که با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۸۰ دقیقه، درصد جذب فنل از ۸۵٪ به ۹۲٪ رسیده و پس از مدت ۳۰ دقیقه به دلیل تجمع فنل در مکان‌های جذب، میزان جذب به تقریب ثابت باقی مانده و به حالت تعادل رسیده است؛ بنابراین زمان ۳۰ دقیقه برای جذب فنل بر روی کربن هسته انار به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است. زمان تعادل، زمانی است که غلظت آلاینده در فاز جامد و فاز مایع به تعادل رسیده و نیروی محرکه انتقال جرم بین دو فاز کاهش می‌یابد و دیگر افزایش زمان تماس اثری بر میزان جذب ندارد و درصد جذب ثابت باقی می‌ماند. روند همانندی در بررسی اثر زمان تماس بر روی میزان جذب فنل توسط کربن فعال پوشیده شده با آهن توسط بینگ ژنگ لی و همکاران گزارش داده شده است [۳۳].

بررسی سینتیک جذب سطحی

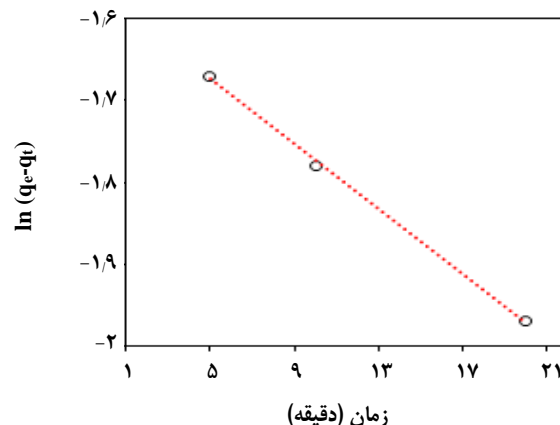
مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد مکانیسم کنترل کننده فرایند جذب و عملکرد جاذب مورد استفاده در اختیار ما قرار می‌دهد [۳۴]. مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب فنل توسط کربن

جدول ۱- ثابت‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب فنل توسط کربن هسته انار.

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
q_e	k_2	R^2	q_e	K_1	R^2
۳,۰۶۸	۰,۴۸۸	۱	۰,۲۰۷	۰,۰۱۹۹	۰,۹۹۸۶



شکل ۷- تطابق داده‌های آزمایش با سینتیک شبه درجه دوم.



شکل ۶- تطابق داده‌های آزمایش با سینتیک شبه درجه اول.

اطراف دانه‌های جاذب به سطح خارجی جاذب (نفوذ فیلمی)،
 ۲- انتقال جذب‌شونده از سطح جاذب به جایگاه‌های پیوندی فعال داخلی (نفوذ درون ذره‌ای)،
 ۳- برهمکنش جذب‌شونده با جایگاه‌های فعال پیوندی، می‌باشد [۳۸]. اگر فرایند جذب از سینتیک نفوذ درون ذره‌ای تبعیت کند، نمودار q_t بر حسب $t^{1/5}$ به صورت خط راست است که از مبدأ مختصات می‌گذرد و نفوذ درون ذره‌ای کنترل‌کننده فرایند جذب می‌باشد. ولی اگر نمودار از مبدأ عبور نکند، مکانیسم نفوذ درون ذره‌ای تنها کنترل‌کننده سرعت نمی‌باشد، بلکه مکانیسم‌های دیگری هم در فرایند جذب دخالت دارند و نمودار q_t بر حسب $t^{1/5}$ از چندین خط راست تشکیل شده است که نشان‌دهنده دو یا سه مرحله‌ای بودن فرایند جذب می‌باشد [۳۵، ۳۹]. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود نمودار از دو خط راست تشکیل شده است که نشان‌دهنده دومرحله‌ای بودن فرایند جذب فنل بر روی کربن هسته انار است و بیانگر این نکته است که نفوذ درون ذره‌ای تنها کنترل‌کننده فرایند جذب نیست بلکه سرعت نفوذ فیلمی نیز در کنترل سرعت فرایند جذب نقش دارد.

اثر غلظت اولیه

در مطالعه حاضر، به منظور بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب، غلظت فنل را در بازه‌ی ۱۵-۳۰۰ میلی گرم بر لیتر

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

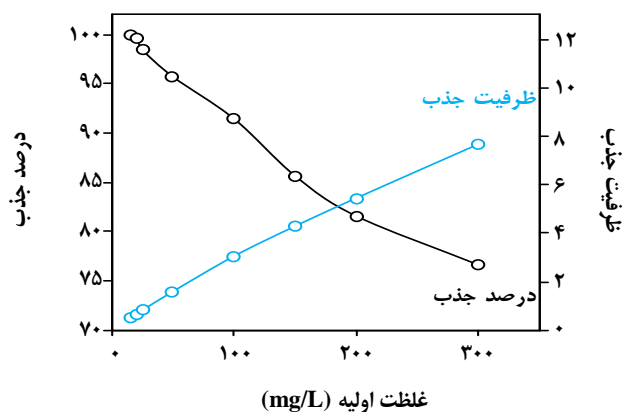
k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب k_p و C ثابت معادله می‌باشد که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب را در اختیار می‌گذارد و هرچه بزرگ‌تر باشد تأثیر لایه مرزی بیش‌تر است [۲۱]. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با سینتیک نفوذ درون ذره‌ای در شکل ۸ داده شده است.

با توجه به نتیجه‌های گزارش شده، سینتیک شبه درجه دوم نسبت به سینتیک شبه درجه اول از تطابق بیش‌تری با داده‌های آزمایشگاهی برخوردار بوده، به طوری که ضریب همبستگی در این مدل برابر ۱ است که نشان‌دهنده تطابق عالی داده‌ها با این مدل است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده از سینتیک شبه درجه دوم برابر ۳,۰۶۸ است که این مقدار بسیار نزدیک به مقدار ظرفیت به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی یعنی مقدار ۳,۰۲۹ است؛ بنابراین جذب فنل بر روی کربن هسته انار با مدل شبه درجه دوم تناسب دارد. در بررسی انجام شده توسط مصطفی لیلی و همکاران، تطابق داده‌های آزمایش جذب فنل بر روی بتونیت اصلاح شده و کربن فعال تجاری با مدل سینتیک شبه درجه دوم به دست آمده است [۳۷].

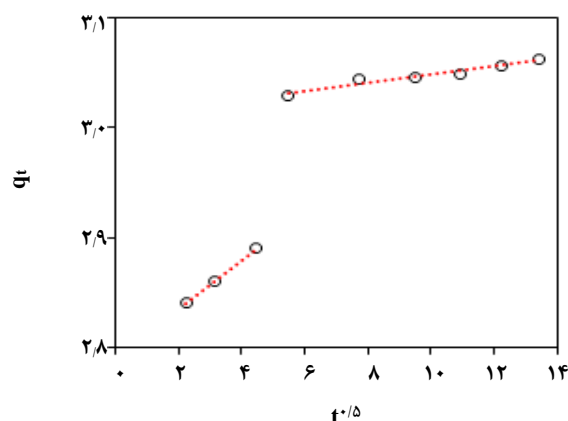
مرحله‌های انتقال جرم شامل: ۱- انتقال جذب‌شونده از لایه مرزی

جدول ۲- ثابت‌های سینتیک مدل نفوذ درون ذره‌ای جذب فنل توسط کربن هسته انار.

مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله دوم (نفوذ درون ذره‌ای)			مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله اول (نفوذ فیلمی)		
C	k_p	R^2	C	k_p	R^2
۳/۰۰۹۷	۰/۰۰۳۸	۰/۹۵۳۴	۲/۷۹۱۲	۰/۰۲۲	۰/۹۹۹۲



شکل ۹- اثر غلظت اولیه فنل بر درصد جذب و ظرفیت جذب.



شکل ۸- تطابق داده‌های آزمایش با سینتیک نفوذ درون ذره‌ای.

هم‌دمای لانگمویر

در مدل هم‌دمای لانگمویر فرض بر این است که جذب به‌صورت تک لایه توسط پیوندهای سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی و الکترواستاتیک انجام شده، میل کششی همه مکان‌های جذب یکسان بوده و آلاینده به‌طور یکنواختی روی سطح جذب توزیع می‌شود.

شکل خطی هم‌دمای لانگمویر به‌صورت زیر است [۴۲]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۶)$$

q_{max} بیش‌ترین ظرفیت جذب فنل توسط کربن هسته انار بر حسب mg/g و b_L ثابت تعادلی لانگمویر بر حسب (L/mg) است. نمودار مربوط به انطباق داده‌های آزمایش با مدل لانگمویر در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

یکی از پارامترهای مهمی که از هم‌دمای لانگمویر محاسبه می‌شود فاکتور جداسازی R_L نام دارد که دلخواه بودن فرایند جذب را ارزیابی می‌کند و معادله آن به‌صورت زیر است [۴۳]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (۷)$$

اگر مقدار R_L برابر صفر باشد فرایند جذب بازگشت‌ناپذیر است،

تغییر داده و سایر پارامترها نظیر pH (برابر ۲)، مقدار جاذب ($۱/۵$ گرم)، زمان تماس (۳۰ دقیقه) ثابت نگه‌داشته می‌شوند. نتیجه‌های بررسی اثر غلظت اولیه فنل بر درصد جذب و ظرفیت جذب فنل در شکل ۹ نشان داده شده است.

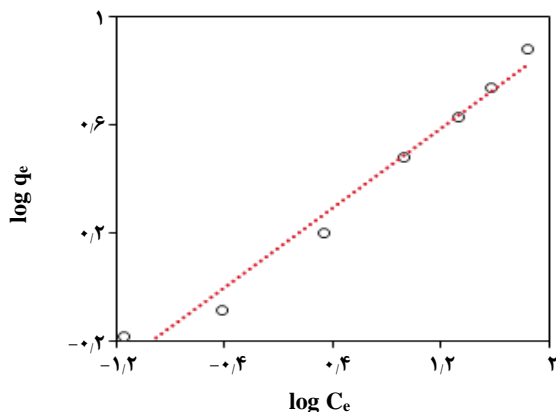
همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه فنل در محلول، درصد جذب کاهش یافته اما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. کاهش درصد جذب به دلیل ثابت ماندن مکان‌های جذب در حین افزایش غلظت آلاینده و اشباع شدن این مکان‌ها در فرایند جذب است. از سویی به دلیل افزایش نیرومحرکه بین محلول و سطح جاذب و در نتیجه احتمال برخورد و تماس بیش‌تر جاذب و آلاینده، مقدار فنل جذب‌شده در واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد [۴۰].

بررسی هم‌دمای جذب سطحی

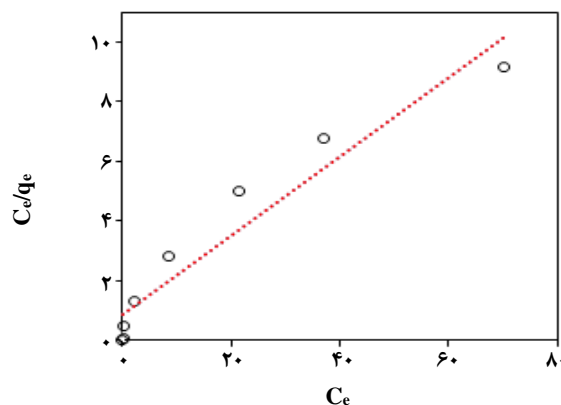
هم‌دمای جذب سطحی اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده، دلخواه بودن فرایند جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایند جذب را فراهم می‌آورند [۴۱]. در این پژوهش دو مدل هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ برای تحلیل جذب فنل، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های این مطالعه در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- ثابت‌های هم‌دمای جذب فنل توسط کربن هسته انار.

هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر		
$1/n_f$	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R^2
۰٫۳۶۸	۱٫۴۰۳	۰٫۹۷۶۵	۷٫۵۷	۰٫۱۴۷	۰٫۹۲۶۹



شکل ۱۱- تطابق داده‌های آزمایش با هم‌دمای فروندلیچ.



شکل ۱۰- تطابق داده‌های آزمایش با هم‌دمای لانگمویر.

فروندلیچ است. مقدار $1/n_f$ محاسبه شده از مدل فروندلیچ برابر ۰٫۳۶۸ است که نشان‌دهنده دلخواه بودن فرایند جذب است. همچنین مقدار R_L به دست آمده از مدل لانگمویر در بازه صفر تا یک است که تصدیق‌کننده، دلخواه بودن فرایند جذب فنل بر روی کربن هسته انار است.

اثر دما

به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب فنل، ابتدا محلول‌هایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و سایر پارامترها در مقادیر بهینه تنظیم شد. آزمایش‌های جذب در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. نتیجه‌های این بررسی در شکل ۱۲ آورده شده است.

همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده، نتیجه‌ها بیانگر آن است که با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته که این موضوع بر گرمازا بودن فرایند جذب دلالت دارد. کاهش میزان جذب با افزایش دما، به دلیل تخریب یا تغییر ماهیت جایگاه‌های فعال جذب و گسسته شدن پیوندهای صورت گرفته بین ماده جذب‌شونده و جاذب است. نتیجه‌های همانندی توسط لی و همکاران در جذب فنل بر روی کیتوزان گزارش داده شده است [۴۷].

اگر $0 < R_L < 1$ فرایند جذب دلخواه است و در صورتی که $R_L > 1$ فرایند جذب ناخواسته است [۴۴].

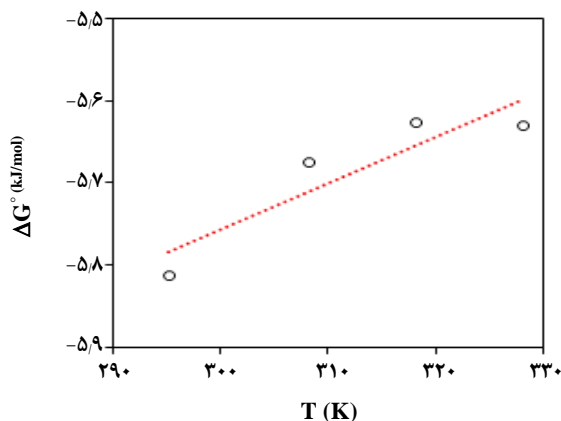
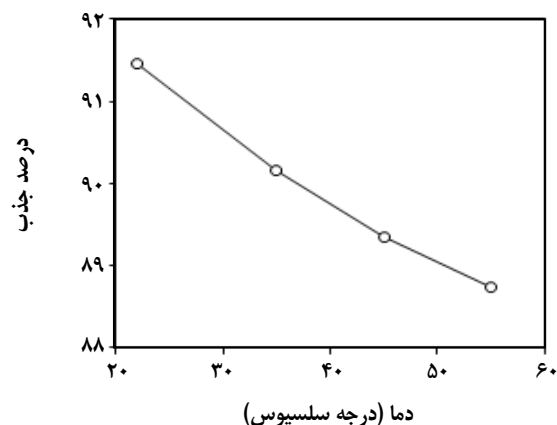
هم‌دمای فروندلیچ

در مدل هم‌دمای فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن و به صورت چند لایه انجام می‌شود. شکل لگاریتمی این هم‌دما به صورت معادله (۸) است [۴۵]:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_f} \right) \log C_e \quad (8)$$

k_f و n_f ثوابت هم‌دمای فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب بوده و از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ محاسبه می‌شوند (شکل ۱۱). مقدار $1/n_f$ معیاری برای سنجش همگن بودن سطح است و اگر در بازه صفر تا یک قرار گرفته باشد، نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک‌تر باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کمتری دارد [۴۶].

همان‌گونه که در جدول ۳ نشان داده شده است مقدار ضریب همبستگی در هم‌دمای فروندلیچ بیش‌تر از ضریب همبستگی در مدل لانگمویر است که این بیانگر تطابق بیش‌تر داده‌ها با مدل

شکل ۱۳- انطباق داده‌ها به منظور محاسبه ΔS° و ΔH° .

شکل ۱۲- اثر دما بر درصد جذب فنل توسط کربن هسته انار.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، در تمامی دماهای مورد آزمایش، مقدار ΔG° واکنش منفی بوده و در بازه صفر تا -20 قرار دارد. که بیانگر خودبخودی و فیزیکی بودن فرایند جذب است. گرماگیر یا گرمازا بودن یک فرایند با تغییرهای آنتالپی آن فرایند ارزیابی می‌شود. همان‌گونه که از بررسی اثر دما نیز، گرمازا بودن واکنش مشخص شده بود در این آزمایش نیز منفی بودن ΔH° واکنش تصدیق کننده گرمازا بودن فرایند جذب فنل بر روی کربن هسته انار است. مقدارهای ΔH° به دست آمده از آزمایش‌ها در بازه $20/9$ تا $20/8$ قرار گرفته است که نشان دهنده فیزیکی بودن فرایند جذب است. مقدارهای منفی ΔS° بیانگر کاهش بی‌نظمی در فصل مشترک جاذب و محلول است. هنگامی که ذره‌های جذب‌شونده بر روی سطح جاذب جذب می‌شوند، تعداد حرکت‌های انتقالی آن‌ها کم می‌شود؛ بنابراین بی‌نظمی یا آنتروپی سامانه در هنگام وقوع فرایند جذب سطحی منفی است [۵۱، ۵۰].

نتیجه‌گیری

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش، پارامترهای گوناگونی مانند pH اولیه محلول، مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس بین جاذب و محلول، غلظت اولیه آلاینده در محلول و دما سامانه مورد آزمایش، بر روی میزان جذب فنل توسط کربن هسته انار اثر دارد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، مشخص شد که فرایند جذب به سرعت انجام شده به گونه‌ای که ۹۱٪ فنل در ۳۰ دقیقه اول جذب شده و فرایند در این زمان به تعادل می‌رسد. در مطالعه اثر pH دیده شد که میزان جذب فنل با افزایش pH کاهش می‌یابد و در pH های پایین، میزان جذب بیش‌تر است.

بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

پارامترهای ترمودینامیکی اطلاعات مهمی در مورد ماهیت فرایند جذب و خودبخودی بودن فرایند جذب در اختیار ما قرار می‌دهند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس ΔG° ، آنتالپی ΔH° و آنتروپی ΔS° در چهار دمای ۲۲، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفته است. مقدارهای انرژی آزاد گیبس ΔG° از طریق معادله زیر به دست می‌آید [۴۸]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_o \quad (9)$$

در این معادله R ثابت جهانی گازها ($8,314 \text{ J/mol.K}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین و k_o ، ثابت تعادل ترمودینامیکی است و از معادله‌ی (۱۰) به دست می‌آید [۴۸].

$$k_o = C_{Ae} / C_e \quad (10)$$

که در این معادله C_{Ae} و C_e به ترتیب غلظت تعادلی فنل بر روی جاذب و در محلول بر حسب (mg/L) است. اگر مقدارهای ΔG° در بازه‌ی صفر تا -20 قرار گرفته باشند جذب سطحی از نوع جذب فیزیکی است و اگر در بازه -80 تا -400 قرار داشته باشند جذب شیمیایی است [۴۹]. تغییرهای آنتروپی (ΔS°) و آنتالپی (ΔH°)، به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار ΔG° بر حسب T مطابق معادله ۱۱ محاسبه می‌شوند (شکل ۱۳).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (11)$$

اگر قدر مطلق مقدارهای ΔH° در بازه‌ی $20/9 - 20/8$ و $80 - 200$ قرار گرفته باشند به ترتیب جذب فیزیکی و شیمیایی خواهیم داشت [۴۹]. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فنل توسط کربن هسته انار.

ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	k_0	T(K)
-۰٫۰۰۵۶	-۷٫۴۴	-۵٫۸۱۲	۱۰٫۷	۲۹۵٫۲
-۰٫۰۰۵۶	-۷٫۴۴	-۵٫۶۷۶	۹٫۱۶	۳۰۸٫۲
-۰٫۰۰۵۶	-۷٫۴۴	-۵٫۶۲۷	۸٫۳۹	۳۱۸٫۲
-۰٫۰۰۵۶	-۷٫۴۴	-۵٫۶۳۰	۷٫۸۷	۳۲۸٫۲

q_e	ظرفیت جذب جذب در حالت تعادل، mg/g
q_t	ظرفیت جذب جذب در زمان t، mg/g
k_1	ثابت معادله سینتیک شبه درجه اول، ۱/min
k_2	ثابت معادله سینتیک شبه درجه دوم، g/mg.min
t	زمان، min
k_p	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای، mg/g.min ^{۱/۵}
C	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای
q_{max}	بیش‌ترین ظرفیت جذب جذب، mg/g
b_L	ثابت معادله هم‌دمای لانگمویر، L/mg
R_L	فاکتور جداسازی هم‌دمای لانگمویر
k_f	ثابت معادله هم‌دمای فروندلیچ
n_f	ثابت معادله هم‌دمای فروندلیچ
ΔG°	انرژی گیبس استاندارد، kJ/mol
ΔH°	آنتالپی استاندارد، kJ/mol
ΔS°	آنتروپی استاندارد، J/mol.K
R	ثابت جهانی گازها، J/mol.K
T	دمای مطلق، K
k_0	ثابت تعادل ترمودینامیکی
FT-IR	طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی

همچنین نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه فنل، میزان جذب فنل افزایش می‌یابد. مطالعه سینتیک جذب سطحی نشان‌دهنده تطابق بهتر داده‌ها با سینتیک شبه درجه دوم است. همچنین دومرحله‌ای بودن فرایند جذب در مطالعه سینتیک نفوذ درون ذره‌ای نشان دهنده این موضوع است که مکانیسم نفوذ درون ذره‌ای تنها کنترل کننده فرایند جذب نیست و مکانیسم‌های دیگری نیز در سرعت فرایند جذب تاثیر دارد. در این پژوهش دو مدل هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ، موردبررسی قرار گرفته است که نتیجه‌ها نشان‌دهنده تطابق هم‌دمای فروندلیچ با داده‌های جذب سطحی است. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی، نشان‌دهنده منفی بودن ΔH° و ΔG° واکنش بوده که بیان‌گر خودبه‌خودی و گرمازا بودن فرایند جذب است. نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های سینتیک، هم‌دمای ترمودینامیک جذب سطحی تصدیق کننده فیزیکی و چند لایه بودن فرایند جذب است. در نتیجه با توجه به دسترسی فراوان به این ماده و با توجه به حذف ۹۱٪ فنل از محلول‌های آبی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، جاذب موردنظر به‌عنوان جاذبی مناسب و کارآمد برای حذف فنل از محلول‌های آبی شناخته شده است.

فهرست نمادها

C_0	غلظت اولیه آلاینده در محلول، mg/L
C_e	غلظت تعادلی آلاینده در محلول، mg/L
V	حجم محلول، L
m	جرم جاذب، g

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L, [Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments](#), *Journal of Hazardous Materials*, **160**: 265-288 (2008).

- [2] Ahmaruzzaman Md., [Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents](#), *Advances in Colloid and Interface Science*, **143**: 48-67 (2008).
- [3] Pacurariu C., Mihoc G., Popa A., Muntean S.G., Ianos R., [Adsorption of Phenol and p-Chlorophenol from Aqueous Solutions on Poly \(styrene-co-divinylbenzene\) Functionalized Materials](#), *Chemical Engineering Journal*, **222**: 218-227 (2013).
- [4] Veeresh G.S., Kumar P., Mehrotra I., [Treatment of Phenol and Cresols in up Flow Anaerobic Sludge Blanket \(UASB\) Process](#), *Water Research*, **39**: 154-170 (2005).
- [5] Alkaram U.F., Mukhlis A.A., Al-Dujaili A.H., [The Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption Using Surfactant-Modified Bentonite and Kaolinite](#), *Journal of Hazardous Materials*, **169**: 324-332 (2009).
- [6] Bayramoglu G., Gursel I., Tunali Y., Arica M.Y., [Biosorption of Phenol and 2-Chlorophenol by *Funalia Trogii* Pellets](#), *Bioresource Technology*, **100** 2685-2691 (2009).
- [7] Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L., [Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption and Ion Exchange Mechanisms onto Polymeric Resins](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**: 402-409 (2009).
- [8] Zagklis D.P., Vavouraki A.I., Kornaros M.E., Paraskeva Ch.A., [Purification of Olive Mill Wastewater Phenols Through Membrane Filtration and Resin Adsorption/Desorption](#), *Journal of Hazardous Materials*, **285**: 69-76 (2015).
- [9] Yavuz Y., Koparal S., [Electrochemical Oxidation of Phenol in a Parallel Plate Reaction Using Ruthenium Mixed Metal Oxide Electrode](#), *Journal of Hazardous Materials*, **B136**: 296-302 (2006).
- [10] El-Naas M.H., Al-Zuhair S., Makhlof S., [Batch Degradation of Phenol in a Spouted Bed Bioreactor System](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **16**: 267-272 (2010).
- [11] Yang C., Qian Y., Zhang L., Feng J., [Solvent Extraction Process Development and On-Site Trial-Plant for Phenol Removal From Industrial Coal-Gasification Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **117**(2): 179-185 (2006).
- [12] Makrigianni V., Giannakas A., Deligiannakis Y., [Adsorption of Phenol and Methylene Blue from Aqueous Solutions by Pyrolytic Tire Char: Equilibrium and Kinetic Studies](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2015).
- [13] Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Chii Y.Y., Siddique B.M., [Removal of Cu\(II\) and Pb\(II\) Ions From Aqueous Solutions by Adsorption on Sawdust of Meranti Wood](#), *Desalination*, **247**: 636-646 (2009).
- [14] Lee H., Kim D., Kim J., Ji M.-K., Han Y.-S., Park Y.-T., Yun H.-Sh., Choi J., [As\(III\) and As\(V\) Removal From the Aqueous Phase via Adsorption Onto Acid Mine Drainage Sludge \(AMDS\) Alginate Beads and Goethite Alginate Beads](#), *Journal of Hazardous Materials*, **292**: 146-154 (2015).

- [15] Özkaya B., [Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and a Comparison of Isotherm Models](#), *Journal of Hazardous Materials*, **B129**: 158-163 (2006).
- [16] El Hannafi N., Boumakhla M.A., Berrama T., Bendjama Z., [Elimination of Phenol by Adsorption on Activated Carbon Prepared from the Peach Cores: Modelling and Optimization](#), *Desalination*, **223**: 264-268 (2008).
- [17] Mohd Din A., Hameed B.H., Ahmad A.L., [Batch Adsorption of Phenol Onto Physicochemical-Activated Coconut Shell](#), *Journal of Hazardous Material*, **161**: 1522-1529 (2009).
- [18] Alhamed Y.A., [Adsorption Kinetics and Performance of Packed Bed Adsorber for Phenol Removal Using Activated Carbon From Date's Stones](#), *Journal of Hazardous Material*, **170**: 763-770 (2009).
- [19] Girods P., Dufour A., Fierro V., Rogaume Y., Rogaume C., Zoulalian A., Celzard A., [Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterization and Phenol Adsorption Capacities](#), *Journal of Hazardous Material*, **166**: 491-501 (2009).
- [20] Mohammad Y.S., Shaibu-Imdagbe E.M., Igboro S.B., Giwa A.-R., Okuofu Ch.A., [Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Phenol Adsorption onto Rice Husk Activated Carbon](#), *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 115-128 (2015).
- [21] Amin N.K., [Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics](#), *Journal of Hazardous Materials*, **165**: 52-62 (2009).
- [22] Uçar S., Erdem M., Tay T., Karagöz S., [Preparation and Characterization of Activated Carbon Produced from Pomegranate Seeds by ZnCl₂ Activation](#), *Applied Surface Science*, **255**: 8890-8896 (2009).
- [23] Noori Sepehr M., Kazemian H., Ghahramani E., Amrane A., Sivasankar V., Zarrabi M., [Defluoridation of Water via Light Weight Expanded Clay Aggregate \(LECA\): Adsorbent Characterization, Competing Ions, Chemical Regeneration, Equilibrium and Kinetic Modeling](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2014).
- [24] Gülbeyi Dursun, Handan Çiçek, Arzu Y. Dursun, [Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Using Carbonised Beet Pulp](#), *Journal of Hazardous Materials*, **B125**: 175-182 (2005).
- [25] Rathinam A., Raghava Rao J., [Adsorption of Phenol onto Activated Carbon from Seaweed: Determination of the Optimal Experimental Parameters Using Factorial Design](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**: 952-956 (2011).
- [26] Huang Y., Ma X., Liang G., Yan H., [Adsorption of Phenol with Modified Rectorite from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **141**: 1-8 (2008).
- [27] Chaouati N., Soualah A., Chater M., [Adsorption of Phenol from Aqueous Solution onto Zeolites Y Modified by Silylation](#), *C. R. Chimie*, **16**: 222-228 (2013).
- [28] Abdel-Ghani N.T., El-Chaghaby G.A., Helal F.S., [Individual and Competitive Adsorption of Phenol and Nickel onto Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Journal of Advanced Research* (2014).

- [29] Kim T.Y., Jin H.J., Park S.S., Kim S.J., Cho S.Y., [Adsorption Equilibrium of Copper Ion and Phenol by Powdered Activated Carbon, Alginate Bead and Alginate-Activated Carbon Bead](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**: 714-719 (2008).
- [30] Bohli T., Fiol N., Villaescusa S., Ouederni A., [Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution](#), *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* (2013).
- [31] Ahmed M.J., Theydan S.K., [Equilibrium Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Studies of Phenolic Compounds Adsorption on Palm-Tree Fruit Stones](#), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **84**: 39-45 (2012).
- [32] Lin K., Pan J., Chen Y., Cheng R., Xu X., [Study the Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on Hydroxyapatite Nanopowders](#), *Journal of Hazardous Materials*, **161**: 231-240 (2009).
- [33] Li B., Sun K., Guo Y., [Adsorption Kinetics of Phenol from Water on Fe/AC](#), *Fuel*, **110**: 99-106 (2013).
- [34] Ho Y.S., [Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reaction](#), *Scientometrics*, **59**: 171-177 (2004).
- [35] Ho Y.S., McKay G., [Pseudo-Second order Model for Sorption Processes](#), *Process Biochemistry*, **34**: 451-465 (1999).
- [36] Hameed B.H., Rahman A.A., [Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material](#), *Journal of Hazardous Materials*, **160**: 576-581 (2008).
- [37] Leili M., Faradmal J., Kosravian F., Heydari M., [A Comparison Study on the Removal of Phenol From Aqueous Solution Using Organomodified Bentonite and Commercial Activated Carbon](#), *Avicenna J Environ Health Eng.* (2015).
- [38] El-Naas M.H., Al-Zuhair S., Alhaija M.A., [Removal of Phenol from Petroleum Refinery Wastewater Through Adsorption on Date-Pit Activated Carbon](#), *Chemical Engineering Journal*, **162**: 997-1005 (2010).
- [39] Shojaeimehr T., Rahimpour F., Khadivi M.A., Sadeghi M., [A Modeling Study by Response Surface Methodology \(RSM\) and Artificial Neural Network \(ANN\) on Cu²⁺ Adsorption Optimization Using Light Expanded Clay Aggregate \(LECA\)](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2014).
- [40] Dakhil I.H., [Removal of Phenol from Industrial Wastewater Using Sawdust](#), *International Journal of Engineering and Science* (2013).
- [41] Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P.-M., Crini G., [Cationized Starch-Based Material as a New Ion-Exchanger Adsorbent for the Removal of C.I. Acid Blue 25 from Aqueous Solutions](#), *Bioresource Technology*, **99**: 7573-7586 (2008).
- [42] Fierro V., Torné-Fernández V., Montané D., Celzard A., [Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Having Different Textural and Surface Properties](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**: 276-284 (2008).

- [43] Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., [Adsorptive Removal of Copper\(II\) from Aqueous Solutions on Activated Carbon Prepared from Tunisian Date Stones: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**: 741-749 (2012).
- [44] Ahmaruzzaman M., Sharma D.K., [Adsorption of Phenols from Wastewater](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**: 14-24 (2005).
- [45] Miao Q., Tang Y., Xu J., Liu X., Xiao L., Chen Q., [Activated Carbon Prepared from Soybean Straw for Phenol Adsorption](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44**: 458-465 (2013).
- [46] Jadhav A.J., Srivastava V.Ch., [Adsorbed Solution Theory Based Modeling of Binary Adsorption of Nitrobenzene, Aniline and Phenol onto Granulated Activated Carbon](#), *Chemical Engineering Journal*, **229**: 450-459 (2013).
- [47] Li J.-M., Meng X.-G., Hu Ch.W., Du J., [Adsorption of Phenol, p-Chlorophenol and p-Nitrophenol onto Functional Chitosan](#), *Bioresource Technology*, **100**: 1168-1173 (2009).
- [48] Namasivayam C., Yamuna R.T., [Adsorption of Direct Red 12 B by Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes](#), *Environmental Pollution*, **89**: 1-7 (1995).
- [49] 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](#), *Chemical Engineering Journal*, **157**: 348-356 (2010).
- [50] Namasivayam C., Ranganathan K., ["Removal of Cd\(II\) from Wastewater by Adsorption on Waste Fe\(III\)/Cr\(III\) Hydroxide"](#), *Water Research* (1994).
- [51] Jain C.K., Singhal D.C., Sharma M.K., [Adsorption of Zinc on Bed Sediment of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics](#), *Journal of Hazardous Materials*, **B114**: 231-239 (2004).