

## بررسی کارایی خاکستر سبوس برنج در حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی: مطالعات تعادل و سینتیک

مجید کرمانی<sup>۱</sup>، میترا غلامی<sup>۲</sup>، عبدالمجید قلیزاده<sup>۳</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۴</sup>، علی اسرافیلی<sup>۴</sup>

نویسنده مسئول: خراسان شمالی، بجنورد، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [gholizadeh\\_eng@yahoo.com](mailto:gholizadeh_eng@yahoo.com)

پذیرش: ۹۰/۱۲/۰۲

دریافت: ۹۰/۰۹/۰۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** فنل‌ها در مقادیر ناچیز در پساب بسیاری از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب یافت می‌شوند. آلودگی آب‌های آشامیدنی به فنل‌ها حتی در مقادیر ناچیز، سبب سمیت، مشکلات بهداشتی و طعم و بو می‌گردد. این پژوهش به درک فرایند جذب و توسعه یک تکنولوژی اقتصادی جهت تصفیه آب‌های آلوده به ترکیبات فنلی (فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل) می‌پردازد. بدین منظور از خاکستر سبوس برنج به عنوان جاذب استفاده شد.

روش بررسی: نتایج حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط روش اسپکتروفتومتری به ترتیب در طول موج ۲۶۹/۵، ۲۷۴ و ۲۸۰ نانومتر به صورت ناپیوسته با تغییر فاکتورهای موثر نظیر زمان تماس،  $pH$ ، غلظت اولیه ترکیبات فنلی و دوز خاکستر سبوس برنج حاصل شد. در نهایت نتایج توسط مدل‌های سینتیک و ایزوترم تحلیل گردید.

**یافته‌ها:** در این پژوهش زمان تعادل سه ترکیب ۲۴۰ دقیقه به دست آمد. درصد حذف ۲-کلروفنل نسبت به فنل و ۴-کلروفنل کمتر بود. حداکثر ظرفیت حذف در  $pH$  اولیه ۵ حاصل شد. نتایج نشان داد که درصد حذف با افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت ترکیب فنلی افزایش می‌یابد. مقدار ضریب همبستگی و فاکتور  $ARE$  نشان داد که در مطالعات سینتیک، فنل ( $R^2=0/9999$ )، ۲-کلروفنل ( $R^2=0/9992$ ) و ۴-کلروفنل ( $R^2=1$ ) از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند و در مطالعات ایزوترم، برای فنل، مدل لانگمیر ( $R^2=0/9299$ ) و برای ۲-کلروفنل ( $R^2=0/9659$ ) و ۴-کلروفنل ( $R^2=0/9522$ ) مدل فروندلیچ صادق بود.

**نتیجه‌گیری:** فرایند جذب بسیار به  $pH$  وابسته بوده و بر خصوصیات سطح جاذب، درجه یونیزاسیون و راندمان حذف موثر است. در  $pH$  بالا یون‌های هیدروکسید ( $OH$ ) با مولکول‌های فنل برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند. جذب به سرعت انجام شده و کم‌کم به مقدار ثابتی می‌رسد زیرا با گذشت زمان مکان‌های جذب پر شده تا زمانی که به حد اشباع می‌رسد. با افزایش دوز جاذب درصد جذب به طور قابل توجهی افزایش یافت که به دلیل این حقیقت است که میزان‌های بیشتر جاذب سبب مکان‌های جذب بیشتر می‌شود.

**واژگان کلیدی:** خاکستر سبوس برنج، ترکیبات فنلی، جذب، ایزوترم، سینتیک

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت بجنورد، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی

۴- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، کارشناس آزمایشگاه دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

## مقدمه

فنل‌ها و کلروفنل‌ها یکی از آلاینده‌های خاک، رسوبات، آب‌های سطحی و زیرزمینی هستند که به طور وسیع در ۵۰ سال اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱). به طور گسترده جهت تولید تجاری انواع زیادی از رزین‌های فنلی و اپوکسی، چسب و پلی‌آمیدها برای استفاده‌های مختلف دیگر کاربرد دارند. کلروفنل‌ها در سطح وسیع به عنوان قارچ‌کش، علف‌کش، حشره‌کش، در صنایع داروسازی، مواد ضد تخریب چوب، چسب، رنگ، ساخت فیبرهای گیاهی و چرم و ترکیبات مختلف شیمیایی استفاده می‌شوند (۲ و ۳). کلرو فنل‌ها در غلظت‌های مختلف در فاضلاب بسیاری از فرایندهای صنعتی نظیر صنایع پتروشیمی، صنایع تولید کک، لاستیک‌سازی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع کاغذ و پلاستیک و... یافت می‌شوند (۲ و ۴-۶).

فاضلاب‌های دارای ترکیبات فنلی به دلیل تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم، سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت مشکلات مختلفی ایجاد می‌نمایند (۵). ترکیبات فنلی در غلظت کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر سبب تولید طعم و بوی نامطبوع در آب‌های آشامیدنی می‌شوند. همچنین این ترکیبات برای ارگانسیم‌ها، آبزیان، گیاهان و انسان سمی هستند (۲ و ۳). غلظت کشنده فنل‌ها در خون از ۴/۷ تا ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر متفاوت است (۲). به دلیل سمیت بالای آروماتیک‌های چند هسته‌ای و ترکیبات فنلی، EPA حد مجاز آنها را ۱ میلی‌گرم در لیتر توصیه می‌نماید (۴).

از آنجا که تصفیه بسیاری از فاضلاب‌های صنایع دارای ترکیبات فنلی به وسیله فرایندهای تصفیه بیولوژیکی متداول مشکل یا غیرممکن است، بنابراین یافتن تصفیه‌ای پیشرفته جهت حذف این ترکیبات و آثار زیان‌بار آنها ضرورت می‌یابد (۱ و ۷). استخراج توسط حلال‌ها، اکسیداسیون شیمیایی، سوزاندن، اسمز معکوس، پرتوافکنی و روش‌های الکتروشیمیایی از متداول‌ترین روش‌های حذف فنل و ترکیبات فنلی از فاضلاب‌هاست (۳ و ۸). مشکلاتی از قبیل هزینه بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی فاکتورهای محدودکننده

کاربرد وسیع برخی از این استراتژی‌های حذف هستند. در بین فرایندهای فیزیکوشیمیایی فن‌آوری جذب به طور گسترده‌ای در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است (۵). کربن فعال یکی از جاذب‌های سطحی بسیار متداول و شناخته شده است، ولی به دلیل هزینه‌های بالای تهیه آن و نیاز به صرف هزینه بالا جهت احیای آن (۷ و ۹) تلاش شده است تا از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی از قبیل کاه گندم (۱۰)، پوست موز (۱۱)، بتونیت (۱۲)، پوست هسته کائوچو (۱۳)، غشاهای پوست تخم مرغ، کیتوزان (۲، ۸ و ۱۴)، زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت‌ها (۱۵) و ... به منظور حذف آلاینده‌های آلی استفاده شود.

سبوس برنج یکی از زایدات کشاورزی است که به عنوان یک محصول جانبی صنایع آسیاب کردن برنج است و سالانه در کل ۱۰۰ میلیون تن از این محصول در جهان تولید می‌گردد که سهم کشورهای در حال توسعه از این مقدار ۹۶٪ است. استفاده از سبوس برنج به صورت خاکستر جهت جذب سطحی آلاینده‌های آلی به دلیل دسترسی به مواد ارزان قیمت و بومی اقتصادی بوده و با کاهش حجم می‌تواند مشکل دفع آن را تا حدودی کاهش دهد (۷). محتوای بالای سیلیکا (تقریباً ۲۰٪) به آن قدرت جذب زیادی می‌دهد (۱۶). کارایی این ماده برای حذف رنگزای راکتیو (۱۷)، آرسنیک (۱۶)، نیکل (۱۸) و... به اثبات رسیده است. با توجه به موارد مذکور، در مطالعه حاضر کارایی خاکستر سبوس برنج در حذف ترکیبات فنلی از محلول آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور تاثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده و دوز جاذب بر روی میزان جذب مطالعه گردید. همچنین به منظور آنالیز معادله جذب از مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش مطالعه‌ای تجربی است که در آن قابلیت خاکستر سبوس برنج در حذف فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل از محلول سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول سنتتیک از آب دو بار تقطیر استفاده شد. pH محلول‌های مورد آزمایش توسط اسید کلریدریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تنظیم می‌شد (pH متر مدل HQ40d). اندازه‌گیری مقادیر فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV-visible مدل CECIL EC 7400 به ترتیب در طول موج ۲۶۹/۵، ۲۷۴ و ۲۸۰ نانومتر انجام گرفت (۲ و ۳). جهت جلوگیری از خطا در هر سری از آزمایش‌ها، از دو بطری شاهد استفاده شد.

برای تهیه خاکستر سبوس برنج، ابتدا سبوس برنج با آب به طور کامل شسته شد تا هرگونه ناخالصی از آن حذف شود. سپس توسط فور در دمای ۱۰۵ °C به مدت ۲ ساعت خشک گردید. سپس در کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت سوزانده شد. در نهایت به صورت پودر درآمده و تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد. محلول استوک محلول‌های فنلی نیز با حل نمودن ۱ گرم فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل (خلوص بیشتر از ۹۸٪ ساخت شرکت مرک) در ۱ لیتر از آب دوبار تقطیر آماده شد. آزمایش‌ها جذب به صورت ناپیوسته، داخل ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری و روی شیکر (۱۵۰rpm) صورت گرفت. در مرحله اول، مطالعات سینتیکی با تغییر فاکتورهای زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه)، pH (۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، غلظت ترکیبات فنلی (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام شد. در بررسی تاثیر زمان تماس، مقدار غلظت اولیه محلول فنلی ۵۰ mg/L، pH=۵ و مقدار خاکستر سبوس ۰/۴ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول سنتتیک ساخته شده بود. آزمایش pH و غلظت نیز با تغییر فاکتور مورد اندازه‌گیری و ثابت نگه‌داشتن دیگر فاکتورها صورت گرفت. در پایان این مرحله با توجه به نتایج حاصل به بررسی معادلات سینتیکی

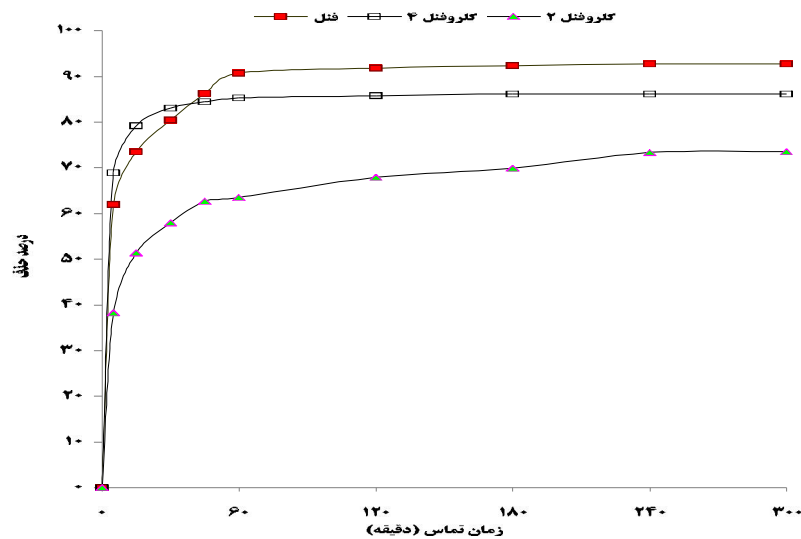
پرداخته شد.

در مرحله بعد آزمایشات تعادل (ایزوترم) با تغییر دوز خاکستر سبوس برنج (۰/۱، ۰/۱۶، ۰/۲۲، ۰/۲۸، ۰/۳۴ و ۰/۴ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول سنتتیک ساخته شده) و مقادیر بهینه شده فاکتورهای زمان، pH و غلظت انجام شد. در نهایت در پایان به بررسی زمان تعادلی جذب و تعیین ظرفیت جذب تعادلی پرداخته شد. برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل جذب شده به ازای واحد وزن جاذب  $q_{eq} \left(\frac{mg}{g}\right)$  از رابطه (۱) و برای محاسبه بازده حذف از محلول از رابطه (۲) استفاده شد.  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ماده فنلی در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر لیتر بوده است.  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم است (۸ و ۱۹).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (2)$$

در این پژوهش دو مدل جذب لانگمیر و فروندلیچ به منظور تشریح ارتباط بین میزان هر ترکیب فنلی و جاذب استفاده شد. داده‌های به دست آمده از مراحل مختلف آزمایش‌ها و نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری، به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.



شکل ۱: تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل (غلظت اولیه ترکیبات فنلی

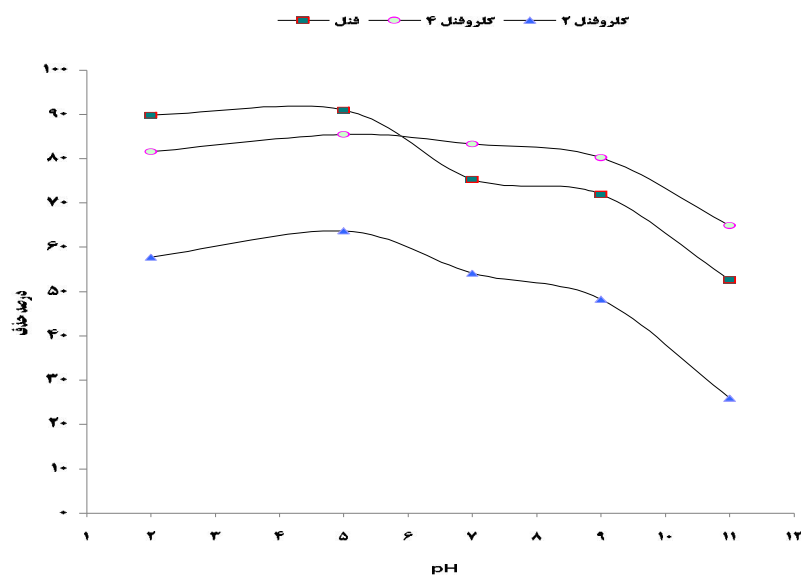
۵۰ mg/L، pH= ۵، دوز جاذب ۰/۴۰۴ mL/g)

### یافته‌ها

#### تاثیر زمان تماس

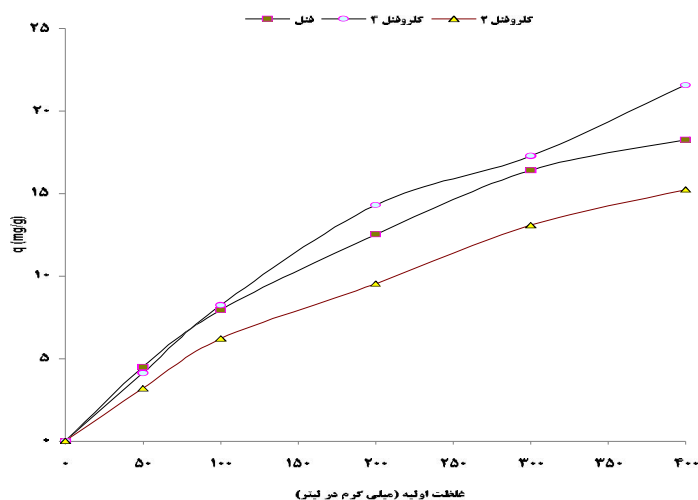
۴-کلروفنل در ۶۰ دقیقه اول حذف شد (شکل ۱). مشاهده شد که در تمام موارد درصد حذف به تدریج کاهش یافته تا زمانی که به تعادل می‌رسد. زمان تعادل در فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در زمان ۴ ساعت (۲۴۰ دقیقه) به دست آمد. ۲-کلروفنل نسبت به دو ترکیب دیگر حذف کمتری نشان داد و

جذب ترکیبات فنلی روی خاکستر سبوس برنج با بررسی زمان تماس به منظور تعیین زمان رسیدن به تعادل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرایند جذب این ترکیبات روی خاکستر سبوس برنج در ابتدای آزمایش‌ها سریع بوده، به گونه‌ای که ۹۰/۷٪ فنل، ۶۳/۵٪ ۲-کلروفنل و ۸۵/۳٪



شکل ۲: تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل (غلظت اولیه ترکیبات فنلی mg/L

۵۰، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۴۰۴ mL/g)



شکل ۳: تاثیر تغییرات غلظت اولیه فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر ظرفیت جذب آنها (زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۵ و دوز جاذب ۰/۴۰۴ mL/g)

۴- کلروفنل از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف فنل از ۸۳/۶۳٪ به ۴۹/۶۴٪، برای ۲- کلروفنل از ۶۳/۴۹ به ۳۸/۰۸ و برای ۴- کلروفنل از ۸۴/۷۸٪ به ۵۳/۶۳٪ کاهش یافت. نتایج حاصل از تاثیر غلظت ترکیبات فنلی بر ظرفیت جذب آنها در شکل ۳ نشان داده شده است.

#### تاثیر دوزهای مختلف خاکستر سبوس برنج

وابستگی جذب فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل به دوز جاذب در دوزهای ۰/۱ تا ۰/۴ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در این حالت همانند مراحل قبل، دیگر پارامترهای بهینه شده ثابت و پارامتر مورد نظر متغیر بود (زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۵) و غلظت این ترکیبات فنلی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و سرعت شیکر ۱۵۰ rpm). همان‌طور که انتظار می‌رفت نتایج نشان داد که با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش می‌یابد (شکل ۴).

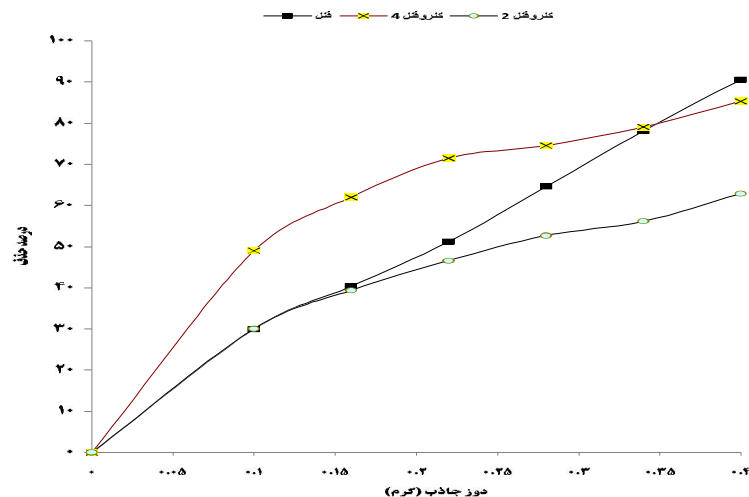
بیشترین حذف مربوط به فنل بود. خاطر نشان می‌شود چون که اختلاف بین راندمان ۶۰ دقیقه و ۲۴۰ دقیقه آنچنان زیاد نبود، به دلایل اقتصادی زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شده و آزمایش‌های بعدی در این زمان انجام شد.

#### تاثیر pH اولیه

نتایج تاثیر pH روی راندمان حذف در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌ها نشان دادند که جذب سطحی بسیار به pH وابسته بوده، آنچنان که بر ویژگی‌های سطح جاذب و درجه یونیزاسیون و راندمان جذب تاثیرگذار است. راندمان حذف برای هر سه واکنش‌گر در مقدار pH=۵ حداکثر بود، به طوری که برای pH های کمتر از ۵ با شیب کمتر و برای pH های بیشتر از ۵ راندمان حذف با شیب بیشتری کاهش می‌یافت. همچنین ۴- کلروفنل نسبت به دو ترکیب دیگر تغییرات کمتری نسبت به pH نشان داد.

#### تاثیر غلظت اولیه ترکیبات فنلی

تاثیر غلظت اولیه فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل بر راندمان حذف توسط خاکستر سبوس برنج در رنج ۴۰۰-۵۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل میزان حذف کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که با افزایش غلظت فنل، ۲- کلروفنل و



شکل ۴: تاثیر دوزهای مختلف خاکستر سبوس برنج بر حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل (غلظت اولیه ترکیبات فنلی ۵۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH=۵)

اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد، نمودار  $t/q$  در مقابل  $t$  از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد.  $K_2$  ثابت سینتیک مرتبه دوم ( $g/(mg.min)$ ) است.  $K_2$  و  $q_{eq}$  از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند.

در این مطالعه مقادیر و ثابت‌های مربوط به مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم محاسبه شده و در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در مدل شبه درجه اول نسبتاً پایین است که بیانگر همبستگی بد در این مدل است. بنابراین جذب ترکیبات فنلی روی خاکستر سبوس برنج با مدل شبه درجه اول تناسب ندارد. ولی مقدار ضریب همبستگی در مدل شبه درجه دوم بسیار بالاست. بنابراین این مدل، همبستگی خوبی برای جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج فراهم می‌آورد. (فنل ( $R^2=0.9999$ )، ۲-کلروفنل ( $R^2=0.9992$ ) و ۴-کلروفنل ( $R^2=1$ )). شکل مربوط به انطباق داده‌ها با مدل شبه درجه دوم در ذیل داده شده است (شکل ۵):

سینتیک جذب: مدل‌های سینتیک برای شفاف‌سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب پیشنهاد می‌شود که بستگی به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرایند انتقال جرم دارند. از آنجا که اغلب مدل‌های سینتیک برای جذب، مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند (۱۵). جهت حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج این مدل‌ها در مطالعه سینتیک به کار گرفته شده‌اند. معادله شبه درجه اول می‌تواند به صورت زیر نوشته شود (۲۰):

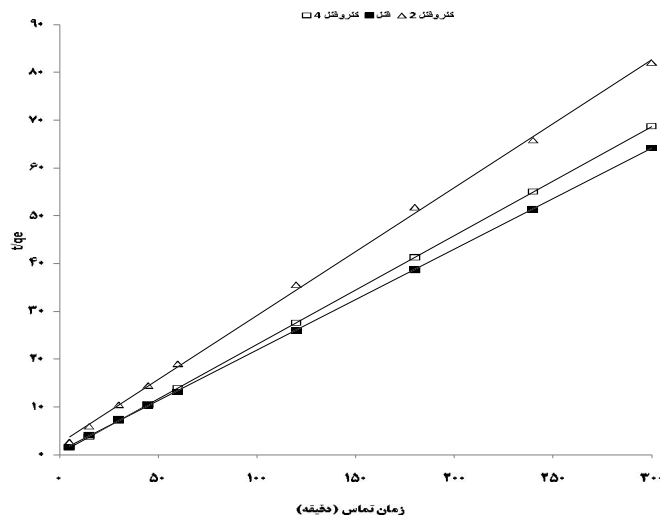
$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$q$  و  $q_{eq}$  (g/mg) مقدار فنل، ۲-کلروفنل یا ۴-کلروفنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل است.

$k_1$  ثابت سینتیک مرتبه اول (1/min) است.  $k_1$  از شیب نمودار  $\ln(q_{eq} - q)$  در مقابل  $t$  تعیین می‌شود.

همچنین سینتیک جذب ممکن است به وسیله معادله شبه درجه دوم توصیف گردد که بر مبنای ظرفیت جذب در فاز جامد است (۴):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K^2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$



شکل ۵: انطباق داده‌های به دست آمده با مدل شبه درجه دوم

### ایزوترم جذب

که  $q_{eq}$  (g/mg) مقدار فنل، ۲-کلروفنل یا ۴-کلروفنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب و  $C_{eq}$  (L/mg) غلظت تعادلی فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در حالت تعادل است.  $Q^0$  و  $b$  پارامترهای لانگمیر هستند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذبند. نموداری از  $C_{eq}/Q_e$  در مقابل  $C_{eq}$  خط راستی از شیب  $1/Q^0$  و محل تقاطع  $1/KQ^0$  را نشان می‌دهد. مدل لانگمیر همچنین ممکن است توسط فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادل ( $R_L$ ) بیان شود که معادله آن به صورت زیر است (۵):

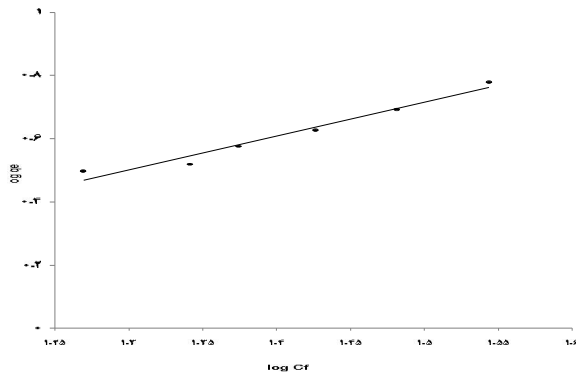
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

پارامترهای ایزوترم جذب اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب فراهم می‌آورد. مقادیر ثابت و مشخص در ایزوترم نمایانگر ویژگی‌های سطح و وابستگی جاذب است و می‌تواند برای مقایسه ظرفیت جذبی جاذب برای آلاینده‌های مختلف استفاده گردد. این نوع از ایزوترم‌ها اغلب با مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تناسب دارد (۲۱). مدل لانگمیر برای جذب تک لایه‌ای روی سطحی با شمار محدودی از مکان‌های جذب است که به طور یکنواختی روی سطح جاذب توزیع می‌شوند. که شکل خطی آن به صورت زیر است (۱۹):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_{eq}}{Q^0} \quad (5)$$

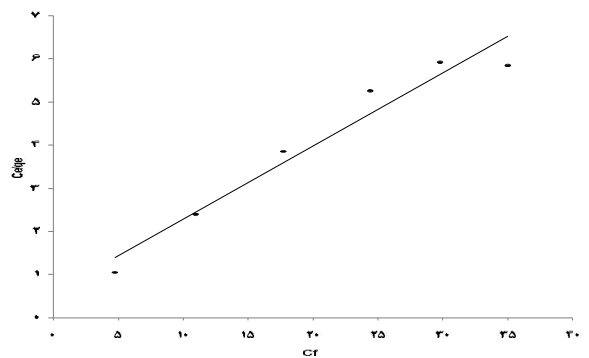
جدول ۱: ثابت‌های سینتیک جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط خاکستر سبوس برنج

مدل شبه درجه دوم				مدل شبه درجه اول				جذب شونده
ARE	$K_2$	$q_t$ (mg/g)	$R^2$	ARE	$k_1$	$q_t$ (mg/g)	$R^2$	
۱۲/۶۴	۰/۰۶۱۹	۴/۷۳۹	۰/۹۹۹۹	۶۲/۹۳	۰/۰۲۸۴	۱/۵۵۹	۰/۹۴۵۹	فنل
۲۶/۰۲	۰/۰۳۰۴	۳/۷۳۶	۰/۹۹۹۲	۵۰/۱۶	۰/۰۱۹۴	۱/۹۷۱	۰/۸۸۴۳	۲-کلروفنل
۴/۸۳	۰/۲۰۹۵	۴/۳۸۴	۱	۸۵/۹۵	۰/۰۲۶۶	۰/۵۸۷	۰/۸۳۷۵	۴-کلروفنل



شکل ۷: ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۲-کلروفنل توسط خاکستر سبوس برنج

که  $K_F$  و  $n$  پارامترهای فروندلیچ است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذبند. از نمودار خطی  $\log(q)$  در مقابل  $K$  ،  $\log(C_f)$  و  $1/n$  می‌توانند تعیین شوند. در این پژوهش، دو مدل ایزوترم کاملاً شناخته شده لانگمیر و فروندلیچ برای ارزیابی مقدار فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج و غلظت تعادلی آن در محلول آبی انتخاب شده است. شکل‌های ۶، ۷ و ۸ ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ را برای فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی خاکستر سبوس برنج نشان می‌دهند. ثابت‌های ایزوترم در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اطلاعات جذب برای فنل از ایزوترم لانگمیر و برای ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به خوبی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند.



شکل ۶: ایزوترم لانگمیر برای جذب فنل توسط خاکستر سبوس برنج

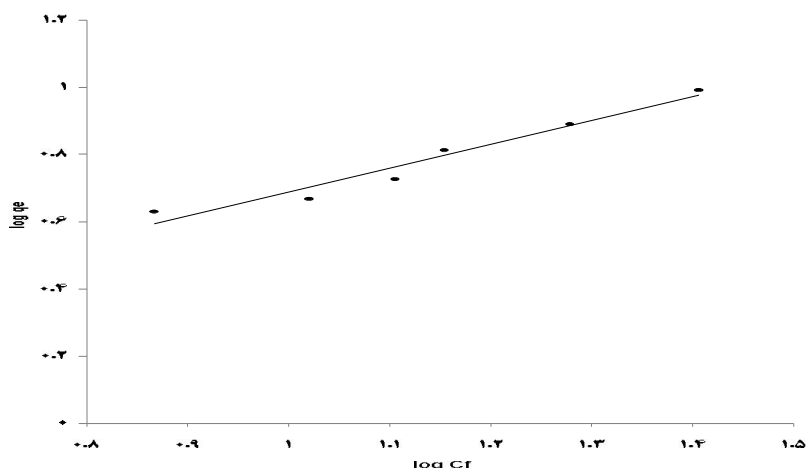
$C_0$  غلظت اولیه ترکیب فنلی  $mg/L$  است. مقدار  $R_L$  به عنوان معرف قابل اعتمادتر جذب است که: برای جذب مطلوب  $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب  $R_L < 0$ ، برای جذب خطی  $R_L = 1$  و برای جذب غیرقابل برگشت  $R_L = 0$  است. مدل فروندلیچ هم یک معادله جذب برای جذب چند لایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن است (۲ و ۲۲). این معادله حاکی از این است که مکان‌های همبستگی یکسان و یا مستقل نیستند. شکل کامل شده این معادله به صورت زیر است (۲۰):

$$\log(q) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_f) \quad (7)$$

مدل لانگمیر					مدل فروندلیچ				جذب شونده	
ARE	$R^2$	$R_L$	b (l/mg)	Q (mg/g)	$R^2$	Q (mg/g)	1/n	$k_F$ (mg/g)(l/mg) / 1/n		ARE
۲۱/۵	۰/۹۴۹۹	۰/۰۶۴	۰/۲۸۹۹	۵/۹۰۳	۰/۴۴۶۸	۴/۳۱	۰/۰۹۶۶	۳/۷۱۱	۶۵۶	فنل
۱۱۸۹	۰/۱۴۷	-	-	۵۱/۸۱	۰/۹۶۵۹	۲/۹۳	۱/۰۶۴۹	۰/۱۳۱	۲۷/۱۶	۲-کلروفنل
۳۳۸	۰/۶۹۳۳	-	-	۲۵/۷۰	۰/۹۵۴۲	۳/۹۱	۰/۷۱۰۸	۰/۹۴۷	۳۳/۳۵	۴-کلروفنل

جدول ۲: پارامترهای دو مدل جذب لانگمیر و فروندلیچ در مورد ترکیبات فنلی مورد مطالعه





شکل ۸: ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل توسط خاکستر سبوس برنج

## بحث

فنل‌ها می‌گردند. این یون‌ها دارای بار منفی بوده و به طور مستقیم توسط نیروی الکترواستاتیکی روی سطح جاذب جذب می‌گردند. همچنین مولکول‌های یونیزه نشده فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل احتمالاً توسط نیروی فیزیکی جذب می‌شوند. در pH بالا یون‌های OH- با مولکول‌های فنل برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند (۲۳). pH بهینه برای جذب هم برای فنل و هم برای کلروفنل‌ها ۵ به دست آمد. برای توصیف رفتار مشاهده شده انواع بیشتری از مکانیسم‌های ماند باید مورد تفکر قرار گیرد که شامل بر هم کنش بین حلقه آروماتیک فعال شده به وسیله جایگزین‌های OH- و Cl- و گروه‌های سطح جاذب و برهم کنش فنل‌ها با خاکستر سبوس برنج به وسیله شکل‌گیری کمپلکس و توزیع فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بین محلول آبی و ساختار سطح جاذب خاکستر سبوس برنج است (۷). در محیط‌های قلیایی نیز فنل‌ها به شکل نمک درم آیند و همچنین فنل جذب شده در سطح جاذب نیز به شکل فنوکسید سدیم از سطح جاذب جدا شده و نهایتاً راندمان جذب توسط جاذب کاهش می‌یابد (۲۵). دلیل تفاوت در رفتار این ترکیبات انتخابی با تغییر pH مربوط به حالیت‌های متفاوت هریک از آنهاست (۵). Rao J.R. و همکاران حداکثر حذف فنل را در pH = ۵/۱ تعیین نمودند (۲۶). همچنین در مطالعه Siva Kumar Nadavala و همکاران مشخص شد

در این مطالعه مشخص شد که با افزایش زمان و کاهش غلظت اولیه ترکیبات فنلی میزان حذف افزایش می‌یابد. در ابتدای فرایند جذب به دلیل تعداد زیاد مکان‌های جذب، تفاوت غلظت زیادی بین ماده جذب شده در محلول و مقدار آن در روی سطح جاذب وجود دارد. این افزایش در تفاوت غلظت سبب افزایش جذب در مراحل اولیه جذب می‌شود (۲۳). براساس نتایج حاصل راندمان حذف در مورد هر سه ترکیب فنلی در ۶۰ دقیقه اول بسیار سریع بود. در طول زمان تماس بعد از ۲ ساعت، میزان افزایش راندمان حذف جزیبی بوده و با افزایش زمان به دلیل تجمع فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در مکان‌های جذب سرعت جذب کاهش یافته (۲۳) و در زمان ۲۴۰ دقیقه به مقدار ثابتی می‌رسد (۴ hr = زمان تعادل). افزایش جرم سبب ایجاد نیروی محرکه، در نتیجه ایجاد سرعت شده که باعث انتقال مولکول‌های فنل از محلول با غلظت زیاد بر روی سطح ذره می‌گردد (۲۴). درصد حذف فنل تا حدی از ۴-کلروفنل و ۲-کلروفنل بیشتر است. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۸ جهت حذف فنل و ۴-کلروفنل توسط یکی از جاذب‌های طبیعی انجام شد زمان رسیدن به تعادل ۲۴۰ دقیقه حاصل گردید (۳). فنل اسید ضعیفی است که به طور جزیبی در محلول یونیزه می‌شود (۲۳). در pH پایین سطح جاذب پروتونه شده و منجر به جذب بیشتر یون‌های

سینتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. نمودار خطی  $t/q_{eq}$  در مقابل  $t$  برای سینتیک شبه درجه دوم فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل بر روی خاکستر سبوس برنج در شکل ۵ نشان داده شده است. ضریب سینتیک شبه درجه دوم  $k_2$  و مقدار  $q_{eq, cal}$  از مدل تعیین، و نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی در این مدل هم برای خاکستر سبوس برنج و هم گرانونه بسیار بالا بوده و مقدار  $q_{eq, cal}$  نزدیک به  $q_{eq, exp}$  است. بنابراین سینتیک شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول همبستگی خوبی برای جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج نشان داد. همچنین میزان صحت موارد مذکور در مورد مدل‌های سینتیک جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به وسیله فاکتور "خطای نسبی میانگین (ARE)" بین اطلاعات تجربی و برآوردهای ظرفیت جذب مدل تایید شد (جدول ۱). ARE را می‌توان به وسیله معادله زیر تعیین نمود (۱۹):

$$ARE(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,est} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (8)$$

که  $q_{i,est}$  و  $q_{i,exp}$  به ترتیب ظرفیت‌های تجربی و برآورد شده از مدل هستند و  $n$  بیانگر تعداد آزمایشات است. مقدار ARE حاصل از مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم در جدول ۱ محاسبه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار ARE در مدل شبه درجه دوم کمتر از مدل شبه درجه اول است که نشان‌دهنده این موضوع است که مدل شبه درجه دوم تناسب بهتری با داده‌های تجربی دارد.

نتایج حاصل از داده‌های جذب نشان می‌دهد که جذب فنل از ایزوترم لانگمیر ( $R^2=0/9499$ ) و جذب ۲-کلروفنل ( $R^2=0/9659$ ) و ۴-کلروفنل ( $R^2=0/9542$ ) از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. پیروی اطلاعات جذب از مدل لانگمیر در مورد فنل نمایانگر جذب تک لایه‌ای آن و مدل فروندلیچ در مورد ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل نشان‌دهنده جذب چند لایه‌ای آنها روی خاکستر سبوس برنج است. مقدار ثابت لانگمیر  $q_{max}$  و  $b$  حاصل از معادله نمودار  $C_e/q_{eq}$  در مقابل

که میزان جذب ترکیب فنلی در مقدار pH بیشتر از ۷ کاهش می‌یابد (۸). با افزایش غلظت اولیه ترکیبات راندمان حذف آنها کاهش یافته ولی ظرفیت جذب آنها افزایش می‌یابد. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش بار سطحی (مواد جذب‌شونده) روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت اولیه ترکیبات فنلی احتمالاً به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب‌شونده است (۷). پنج دوز خاکستر سبوس برنج (۰/۱ تا ۰/۴ گرم) در این مطالعه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج مشخص کرد که با کاهش مقدار جاذب میزان حذف ترکیب فنلی کاهش می‌یابد و بیشترین میزان حذف برای این دو ترکیب فنلی مربوط به ۰/۴ گرم بود و به دلیل این حقیقت که میزان‌های بیشتر جاذب سبب مکان‌های جذب بیشتر برای ترکیبات فنلی می‌شود این مشاهده انتظار می‌رفت. Gulay Bayramoglu و همکاران نشان دادند که با افزایش دوز درصد جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (۵). در مطالعات سینتیک جذب مشخص گردید که سینتیک این ترکیبات فنلی از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند (فنل ( $R^2=0/9999$ ), ۲-کلروفنل ( $R^2=0/9992$ )) و ۴-کلروفنل ( $R^2=1$ ). این معادله بر این فرضیه استوار است که گام تعیین‌کننده سرعت واکنش ممکن است مربوط به جذب شیمیایی باشد که نیروی والانسی را از طریق به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده‌ها در گیر می‌نماید (۵ و ۲۷). در رابطه با معادلات سینتیک، ثابت سرعت معادله شبه درجه اول  $k_1$  و مقدار  $q_{eq, cal}$  (ظرفیت جذب محاسباتی از مدل) از رسم  $\ln(q_{eq} - q_t)$  در مقابل  $t$  محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. در این مدل، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) تقریباً پایین بوده که نشان‌دهنده همبستگی کم آن است. به علاوه  $q_{eq, cal}$  تعیین شده از مدل، تطابق خوبی با مقدار ( $q_{eq, exp}$  ظرفیت جذب تجربی، اصل از آزمایش‌ها) ندارد. بنابراین جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل با مدل

برای pH‌های کمتر از ۵ با شیب کمتر و برای pH‌های بیشتر از ۵ راندمان حذف با شیب بیشتری کاهش می‌یافت. نتایج تغییرات غلظت بر میزان حذف نشان داد که با افزایش غلظت فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل میزان حذف کاهش می‌یافت. در مورد تاثیر دوز جاذب نیز همان‌طور که انتظار می‌رفت، با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش می‌یافت. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت ترکیبات فنلی مورد مطالعه نشان داد که خاکستر سبوس برنج جاذب مناسبی برای حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی است. در مطالعات سینتیک نتایج آزمایش برای هر سه ترکیب فنلی (فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل) از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی کرد. در نهایت نتایج حاصل از مطالعات تعادل نشان داد که حذف فنل از ایزوترم لانگمیر و حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بخوبی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از طرح تحقیقاتی تحت عنوان بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایندهای بیوجذب و جذب سطحی در حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۸۹ به کد ۱۲۵۳۲ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

$C_e$  و مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) آن نیز به دست آمد (جدول ۲). مقدار  $R_L$  به دست آمده برای فنل نیز در گستره بین ۰ تا ۱ است که نمایانگر جذب مطلوب فنل بر روی خاکستر سبوس برنج است. مقدار ضریب فروندلیچ  $k_f$  و  $1/n$  از نمودار خطی  $\log q_{eq}$  در مقابل  $\log C_{eq}$  به همراه ضریب همبستگی آنها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ  $1/n$  برای در مورد ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل نزدیک به مقدار واحد است که نشان می‌دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است. همان‌طور که ذکر شد، فرایند جذب فنل روی خاکستر با مدل لانگمیر و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل با مدل فروندلیچ تناسب دارد. این امر می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت یا چند لایه ای مکان‌های فعال روی سطح خاکستر سبوس برنج باشد (۴). همچنین میزان صحت ایزوترم‌های جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به وسیله فاکتور (ARE) بین اطلاعات تجربی و برآوردهای ظرفیت جذب مدل تایید شد (جدول ۲). مقدار ARE حاصل از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۲ محاسبه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار ARE محاسبه شده نشان می‌دهد که جذب فنل از ایزوترم لانگمیر و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه مشخص شد فرایند جذب به سرعت انجام می‌شود، به گونه‌ای که اکثر فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در ۶۰ دقیقه اول بر روی سطح خاکستر سبوس برنج جذب می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که در تمام موارد درصد حذف به تدریج کاهش یافته تا زمانی که به میزان تقریباً ثابتی می‌رسد، به نحوی که این زمان (تعادل) کمتر از ۵ ساعت (۲۴۰ دقیقه) به دست آمد. ۲-کلروفنل نسبت به دو ترکیب دیگر حذف کمتری نشان داد و حذف فنل حداکثر بود. راندمان حذف برای هر سه واکنش‌گر در مقدار  $pH = 5$  حداکثر بوده و

### منابع

1. Apreutesei RE, Catrinescu C, Teodosiu C. Studies regarding Phenol and 4-chlorophenol sorption by surfactant modified zeolites. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2009;8(4):651-6.
2. Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2009;84(7):972-81.
3. Rubin E, Rodríguez P, Herrero R, Sastre de Vicente ME. Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2006;81(7):1093-99.
4. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
5. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource Technology*. 2009;100(10):2685-91.
6. Ghaneian MT, Ghanizadeh Gh. Application of enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2009;2(1):46-55 (in Persian).
7. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2006;9(10):1905-10.
8. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):482-9.
9. Asilian H, Moussavi GR, Mahmoudi M. Adsorption of Reactive Red 198 Azo Dye from aqueous solution onto the waste coagulation sludge of the water treatment plants. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2010;3(1):93-102 (in Persian).
10. Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2011;3(4):439-50 (in Persian).
11. Mehraabi MR, Farahmand kia Z. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2008;1(1):57-66 (in Persian).
12. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*. 2000;107(3):391-8.
13. Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;89(2-3):185-96.
14. Yan J, Quan G. Equilibrium and kinetic studies of phenol sorption by chitosan coated montmorillonite. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2009;54(1):73-6.
15. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):307-15.
16. Ranjan D, Talat M, Hasan SH. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue rice polish. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2-3):1050-59.
17. Ponnusami V, Krithika V, Madhuram 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.
18. Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;143(1-2):478-85.
19. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of Azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2-3):806-12.
20. Pahlavanzadeh H, Keshtkar AR, Safdari J, Abadi Z. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic

- and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1-3):304-10.
21. Samadi MT, Nourozi R, Azizian S, Dadban Shahamat Y, Zarabi M. Survey impact of activated alumina in fluoride concentration present in water and appointment adsorption isotherm and kinetics. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2009;2(3):224-31 (in Persian).
22. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):307-15.
23. Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2007;2(2):11-7.
24. Mahvi AH, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *American Journal of Applied Sciences*. 2004;1(4):321-6.
25. Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*. 2002;22(5):543-8.
26. Rao JR, Viraraghavan T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*. 2002;85(2):165-71.
27. Ho YS. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*. 2006; 40(1):119-25.

# Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies

Majid Kermani<sup>1</sup>, Mitra Gholami<sup>1</sup>, \* Abdolmajid Gholizade<sup>2</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>1</sup>, Ali Esrafil<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering Health, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering Health, Faculty of Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

Received: 6 November 2011

Accepted: 21 February 2012

## ABSTRACT

**Background and Objectives:** Phenols in trace quantities are usually present in the treated effluent of many wastewater-treatment plants. Phenol compounds even at low concentration can cause toxicity, health and significant taste and odor problem in drinking waters. This research focuses on understanding the sorption process and developing a cost-effective technology for the treatment of water contaminated with phenolic compounds, which are discharged into the aquatic environment from a variety of sources. In order to remove phenolic compounds from water, a new natural sorbent, rice husk ash, was developed.

**Materials and Methods:** Removal of phenol, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol were characterized by spectrophotometric technique at wavelengths of 269.5, 274 and 280 nm, respectively, under batch equilibrium conditions and via changing the parameters of contact time, initial pH, and initial concentration of adsorbates and dosages of sorbent. Finally, the results were analyzed by the kinetic and isotherm models.

**Results:** in this study, the equilibrium time was found to be 240 min for full equilibration of adsorbates. Removal percent of 2-chlorophenol was lower than two others. The maximum removal of phenol, 2-CP and 4-CP was observed at an initial pH of 5. The percentage removal of these phenolic compounds increased with increasing adsorbent dose and decreasing initial concentration. In kinetics studies, correlation coefficient and ARE factor showed that the sorption of phenol ( $R_2=0.9999$ ), 2-chlorophenol ( $R_2=0.9992$ ) and 4-chlorophenol ( $R_2=1$ ) fitted by pseudo second order model. Isotherm studies also revealed that, Langmuir model for phenol ( $R_2=0.9499$ ), Freundlich model for 2-chlorophenol ( $R_2=0.9659$ ) and 4-chlorophenol ( $R_2=0.9542$ ) were the best choices to describe the sorption behaviors.

**Conclusion:** Sorption process is highly dependent on the pH and it affects adsorbent surface characteristics, the degree of ionization and removal efficiency. At high pH hydroxide ions (OH<sup>-</sup>) compete for adsorption sites with phenol molecules. The sorption was done rapidly and a plateau was reached indicating the sorption sites occupied till they were saturated. Since the increasing sorbent dose would improve sorption site, its increasing enhances phenolic compounds removal.

**Keywords:** Rice Husk Ash, Phenolic Compounds, Sorption, Isotherms, Kinetics

---

\*Corresponding Author: [gholizadeh\\_eng@yahoo.com](mailto:gholizadeh_eng@yahoo.com)

Tel: +98 21 88779118, Fax: +98 21 88779487