

## The ability of Azolla and Lemna minor biomass to adsorpe p-cresol from aqueous solutions: Isotherms and Kinetics

Mohammad Ali Zazulli<sup>1</sup>, Davud Blark<sup>2\*</sup>

1- Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences.

2- Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

### ABSTRACT

**Background and Aims:** Cresol is an extremely toxic phenolic compound even at low concentrations which can be found in industrial effluents. The aim of this study was, therefore, to assess the ability of modified Azolla and Lemna minor in p-cresol removal from aqueous solution.

**Materials and Methods:** In the present empirical-bench scale study, we activated the Azolla and Lemna minor by 0.1M HCl and dried in the oven at 105 °C for 24 h. The effects of contact time, pH, initial cresol concentration and biomass amount on adsorption performance were investigated. Adsorption isotherms and kinetics were then used to explain the gathered experimental data. The concentration of p-cresol was measured by UV-VIS spectrophotometer at 280 nm.

**Results:** The results indicated that although the efficiency of p-cresol removal increased by increasing both contact time and the amount of bioadsorbent, the adsorption capacities [qe], however, decreased either in the case of Azolla or Lemna minor. The adsorption capacity also decreased by increasing initial p-cresol concentration. The optimum pH of p-cresol removal was 3. The adsorption process followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic.

**Conclusion:** According to our results, Azolla and Lemna minor can be used as effective and affordable adsorbents for the removal of phenolic compounds from industrial effluents.

**Key words:** Adsorption, Azolla, Lemna minor, p-cresol

### \*Corresponding Author:

School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

**Email:** dbalarak2@gmail.com

**Received:** 10 March 2014

**Accepted:** 30 September 2014

## بررسی قابلیت بیومسی آزولا و عدسک در جذب پی-کرزول از محیط‌های آبی: بررسی ایزوترم و سینتیک‌های جذب

محمدعلی ززولی<sup>۱</sup>، داودبلاک<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران  
<sup>۲</sup> عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان

### چکیده

**زمینه و هدف:** پی-کرزول یکی از ترکیبات فنل می‌باشد که حتی در غلظت‌های بسیار کم بشدت سمی می‌باشد و در فاضلابهای صنعتی یافت می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی مقایسه‌ای حذف پی-کرزول توسط جاذب‌های گیاهی آزولا و عدسک می‌باشد.  
**مواد و روش‌ها:** این تحقیق یک نوع مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود. گیاه عدسک و آزولا با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار فعالسازی شد و در فور در دمای ۱۰۵ درجه در مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. تاثیر پارامترهای مختلف مثل زمان تماس، pH، غلظت اولیه کرزول، مقدار جاذب بر عملکرد جاذب بررسی شد و ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب تعیین گردید. غلظت پی-کرزول به روش UV در طول موج ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.  
**یافته‌ها:** نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب میزان حذف پی-کرزول در هر دو جاذب افزایش می‌یابد ولی ظرفیت جذب [qe] کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش غلظت اولیه پی-کرزول، میزان حذف افزایش یافت و بهترین pH برای حذف پی-کرزول برابر با ۳ بدست آمد. بهترین نوع ایزوترم و سینتیک واکنش، برای جاذب‌ها لانگمیر و سینتیک درجه ۲ بود.  
**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده گیاه عدسک و آزولا می‌توانند بعنوان جاذب‌های موثر و ارزان و در دسترس برای حذف ترکیبات فنلی از پساب مورد استفاده قرار گیرند.

**کلید واژه‌ها:** گیاه عدسک، آزولا، پی-کرزول، جذب سطحی

\*آدرس نویسنده مسئول:

دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

Email: dbalarak2@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۰۷/۰۸

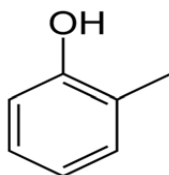
## مقدمه

ترکیبات فنلی یکی از مشکلات اساسی از نظر زیست محیطی محسوب می‌گردند و باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند [۱-۳]. مشتقات فنل به عنوان مواد خام صنعتی و یا واسطه‌های بسیار مهم در تولید برخی از رزین‌های مصنوعی و در سنتز بسیاری از داروها، رنگها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شود [۴]. کرزول یکی از ترکیبات فنل می‌باشد که حتی در غلظت‌های بسیار کم بشدت سمی، دارای اثرات سوء بر سیستم عصبی مرکزی، سیستم قلبی عروقی، ریه‌ها، کلیه و در نتیجه افسردگی سیستم عصبی مرکزی می‌شود. این آلاینده در فاضلاب‌های صنعتی به فراوانی یافت می‌شود [۵ و ۶]. آژانس حفاظت زیست آمریکا کرزول را در گروه C مواد سمی طبقه‌بندی کرده است [۱ و ۳]. وزارت محیط زیست دولت هند حداکثر غلظت تخلیه کرزول به آب‌های سطحی را ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین و سازمان بهداشت جهانی حداکثر قابل قبول کرزول را در آبهای آشامیدنی حدود ۰/۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است [۷]. از این رو به منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، تصفیه فاضلاب‌های حاوی کرزول قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری است [۱ و ۷]. روش‌های مختلفی برای کاهش ترکیبات فنلی از فاضلاب‌های صنعتی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی نظیر جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی، حذف بیولوژیکی اشاره کرد [۸ و ۹]. غالب این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. فرآیند جذب یکی از تکنیک‌های کارآمد و مؤثر است و به همین دلیل از کربن فعال بدلیل قابلیت جذب بالای آن، زیاد استفاده شده است ولی بدلیل قیمت بالای کربن فعال و مشکلات احیاء مجدد آن، کاربردش در کشورهای در حال توسعه و کم درآمد محدود است [۱۲-۱۴]. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققین بدنبال جاذب‌های اقتصادی، عملی و مؤثر باشند. خاک اره، خاکستر، چوب، کاه، سوس برنج، پوست نارگیل و خاک رس تعدادی از جاذب‌های جدید و ارزان هستند [۱۴، ۱۵]. آزولا یک سرخس آبی شناور است که به سرعت در آبهای راکد و برکه‌ها رشد می‌کند و روی سطح آب را می‌پوشاند بنابراین برای آبیان یک خطر [جلوگیری از ورود اکسیژن] محسوب

می‌شود که مشکلاتی را برای محیط‌های آبی از جمله تالابها بوجود آورده است [۱۰، ۱۶]. گیاه عدسک آبی نیز در آبهای شیرین و راکد نواحی شمالی، غربی و جنوبی و دیگر نقاط کشور پراکنده‌اند. رشد سریع و قابلیت دو برابر شدن در زمان کوتاه و همچنین مقاومت این گیاهان نسبت به شرایط سخت محیطی بخاطر چند لایه بودن این گیاه و سیستم ریشه‌ای قوی و رشد یافته که این گیاهان را قادر ساخته است در زمستان نیز رشد کند از دلایل افزایش روزافزون این گیاه می‌باشد [۱۷، ۱۸]. با توجه به خاصیت جذبی آنها در بسیاری از کشورهای دنیا از آنها به عنوان جاذب با کارایی بالا و جذب سریع و ارزان قیمت برای حذف ترکیبات آلی استفاده می‌شود مطالعاتی که توسط وفایی و بلارک درباره جذب رنگهای آزو توسط گیاه آزولا انجام شده است نشان‌دهنده حذف ۹۷ الی ۹۹٪ رنگ توسط بیومس مورد مطالعه می‌باشد [۱۹، ۲۰]. مطالعاتی که در زمینه حذف فنل و ترکیبات فنلی توسط دیانتی و ززولی و همکاران توسط این جاذب‌ها انجام شده است و گزارش‌ها نشان‌دهنده درصد جذب بالای ۹۰٪ در بهترین شرایط می‌باشند [۲۴-۲۱]. از جاذب‌های مورد مطالعه همچنین برای حذف فلزات سنگین [روی، کروم، سرب، قلع....] استفاده شده است که نتایج آنها نیز نشان‌دهنده جذب خوب این فلزات در مدت زمان تماس بهینه بین ۹۰ تا ۱۸۰ دقیقه بوده است [۲۷-۲۵]. بنابراین با توجه به فراوانی گیاه آزولا و عدسک آبی، اهداف اصلی این تحقیق بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه پی-کرزول و مقدار جاذب بر روی کارایی حذف پی-کرزول و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی می‌باشد.

## مواد و روشها

پی-کرزول، اسید و باز مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شد. پی-کرزول تهیه شده دارای فرمول شیمیایی  $[CH_3]C_6H_4[OH]$  و نام تجاری methylphenol-4 با درجه خلوص ۹۹ درصد و وزن مولکولی ۱۰۸/۱۳ گرم در مول می‌باشد [۴]. ساختار پی-کرزول در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱- ساختار پی-کرزول [۴]

**pH** محلول، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت پی-کرزول می‌باشد باشد. با توجه به اینکه غلظت ترکیبات فنلی در پساب صنایع ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر است غلظت اولیه پی-کرزول [۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر] برای مطالعه در فاضلاب ساختگی انتخاب گردید. اثر pH در گستره [۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱] و مقدار جاذب در گستره [۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۴۰] و مقدار جاذب در گستره ۰/۲ تا ۱/۴ گرم در ۱۰۰ سی‌سی با توجه به مطالعات قبلی انتخاب شد [۲۱]. برای کار در سیستم ناپیوسته از یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. در هر بار آزمایش جذب، حجم مشخصی از محلول پی-کرزول مورد مطالعه با غلظت معین به داخل ارلن اضافه شد شرایط مورد نظر تنظیم و مقدار خاصی از جاذب به آن اضافه گردید. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و پی-کرزول از شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه استفاده گردید و سپس با سانتریفوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه خالص‌سازی انجام شد. تمام مراحل آزمایش برای پی‌بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات برای دو جاذب ۱۲۰ نمونه می‌باشد [۳۰].

**معادلات ایزوترمی:** به منظور بررسی اثر جرم ماده جاذب بر حذف پی-کرزول جهت بررسی ایزوترم‌های جذب، بعد از به دست آوردن زمان تعادل از طریق انجام آزمایش، امکان انجام آزمایش‌های تعادلی عملیات جذب فراهم خواهد شد. داده‌های حاصله از آزمایش‌های تعادلی معمولاً تحت عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند. این داده‌ها، داده‌های پایه‌ای به منظور طراحی سیستم‌های جذب سطحی به حساب می‌آیند. برای این منظور از مدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ و تمکین و بت استفاده شد. که بیانگر ارتباطات تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول می‌باشند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات ناپیوسته سنتتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف از رابطه زیر استفاده شد [۳۱].

$$R = \frac{[C_0 - C_e] \times 100}{C_0}$$

$$qe = \frac{[C_0 - C_e] \times V}{M}$$

**آماده سازی جاذب:** ابتدا گیاه عدسک و آزولا از کانالهای آبیاری و یا مزارع اطراف پردیس دانشگاه علوم پزشکی مازندران جمع‌آوری و به آزمایشگاه دانشکده بهداشت منتقل و به منظور جداسازی مواد زائد چسبیده به آن، مورد شستشو با آب قرار گرفتند. سپس با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار فعال‌سازی و برای از بین بردن اسید با آب مقطر دو بار تقطیر سه بار شستشو و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک شد. بیومس‌های حاصله در هاون آسیاب شد و با استفاده از الک ۱۰-۱۸، بیومس را در اندازه ۱ تا ۲ میلی‌متر در آورده و برای استفاده آماده شدند [۲۰].

**تعیین مشخصات جاذب:** برای تعیین  $pH_{zpc}$  از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر [در هر ارلن] از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و  $pH$  محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از عدسک و آزولای اصلاح شده در هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن‌ها بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند و بعد از سپری شدن زمان فوق،  $pH$  نهایی محتویات ارلن‌ها بعد از عبور از صافی قرائت گردید [۲۸].

سطح ویژه و حجم تخلخل جاذب‌ها با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc 1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی تعیین شده است. خصوصیات ظاهری بیومس آزولا و عدسک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی [SEM] مجهز به EDX مدل Philips انجام شد. **روش آنالیز آلاینده:** غلظت پی-کرزول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل DR2800 در طول موج ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد [۲۹]. برای تنظیم  $pH$  از محلول یک نرمال HCl یا NaOH استفاده شد. برای سنجش ابتدا منحنی کالیبراسیون، با ۱۰ غلظت مختلف از فنل رسم گردید که  $R^2$  آن برابر با ۰/۹۹۹ بود. آنالیز و تفسیر داده‌ها نیز با استفاده از نرم افزار Excel و ضریب رگرسیون صورت گرفت. بر روی تمام داده‌های بدست آمده بوسیله رگرسیون خطی تعیین معنی‌داری صورت گرفت [۲۳].

**آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته:** این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. مطالعات منابع علمی نشان داد که مهمترین متغیرهای موثر بر جذب شامل

## یافته‌ها

مشخصات بیومس حاصل از گیاهان آزولا و عدسک در جدول ۳ آمده است. بیومس عدسک و آزولای مورد استفاده به ترتیب دارای سطح ویژه ۳۴ و ۲۸/۵ مترمربع در هر گرم تعیین شد. حجم کل تخلخل بیومس آزولا و عدسک به ترتیب برابر با ۰/۱۶۸ و ۰/۱۴۵ سانتیمتر مکعب بر گرم می‌باشد. میکروگراف SEM و EDX بیومس تولیدی در شکل ۱ و جدول ۴ آمده است درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس نشان می‌دهد که عنصر کربن، اکسیژن، کلسیم سه عنصر اصلی ساختار بیومس آزولا و عدسک هستند و همانطوری که در تصاویر SEM مشخص است، جاذب‌های تهیه شده دارای تخلخل خوب و سطح ناهمگن می‌باشند.

جدول ۳- خصوصیات جاذب‌ها

| بیومس عدسک آبی | بیومس آزولا | پارامتر                                 |
|----------------|-------------|---|
| ۲۸/۵           | ۳۴          | سطح ویژه [m <sup>2</sup> /g]            |
| ۲۹/۸           | ۳۶/۵        | سطح ویژه تک نقطه ای [m <sup>2</sup> /g] |
| ۱/۰۴           | ۱/۱۴        | چگالی [g/cm <sup>3</sup> ]              |
| ناچیز          | ناچیز       | رطوبت [%]                               |
| ۱/۴۵ - ۱/۰۵    | ۱/۶ - ۱/۱   | اندازه ذرات [mm]                        |
| ۰/۱۴۵          | ۰/۱۶۸       | حجم تخلخل [cm <sup>3</sup> /g]          |

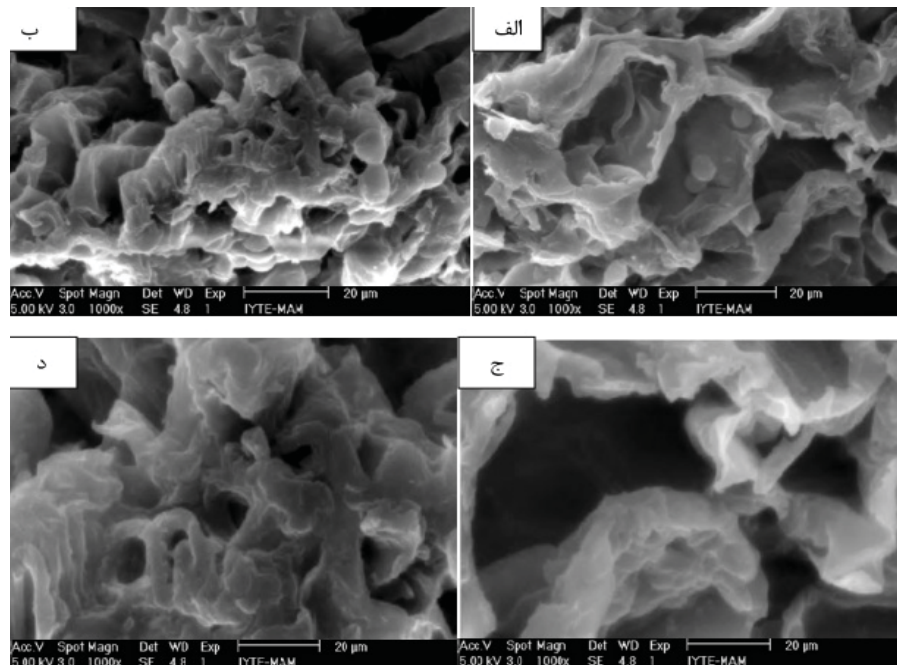
در این رابطه R راندمان حذف، q<sub>e</sub> ظرفیت جذب پی-کرزول بر حسب میلی‌گرم جذب به ازای هر گرم جاذب، C<sub>0</sub> غلظت اولیه پی-کرزول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، غلظت پی-کرزول در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.

جدول ۱- معادلات ایزوترمی

|      |  |              |
|------|--|--------------|
| [۳۲] | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$          | مدل لانگمیر  |
| [۳۳] | $\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$             | مدل فروندلیخ |
| [۳۴] | $q_e = B_1 \ln [k_i] + B_1 \ln [C_e]$                            | مدل تمکین    |
| [۳۵] | $\frac{c_e}{(c_i - c_e)q} = \frac{1}{A[X_m]} + \frac{A-1}{AX_m}$ | مدل بت       |

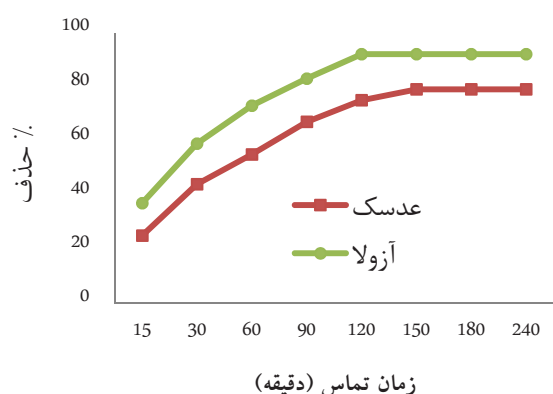
جدول ۲- معادلات سینتیکی مورد بررسی

| منبع | فرم خطی  | نوع سینتیک     |
|------|--|----------------|
| [۳۶] | $\log [q_e - q] = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$  | درجه اول کاذب  |
| [۳۷] | $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t}$  | درجه دوم کاذب  |
| [۳۸] | $q_e = \left[ \frac{1}{\beta} \right] \ln [\alpha \beta] + \left[ \frac{1}{\beta} \right] \ln t$ | الوج           |
| [۳۹] | $q_t = k_{diff} t^{0.5} + c$   | پخش بین ذره ای |



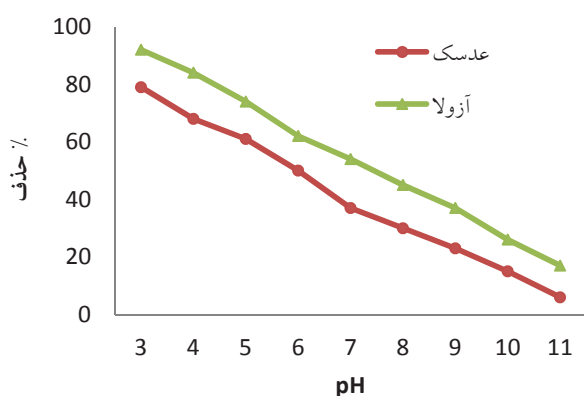
شکل ۱- عکس SEM از بیومس قبل و بعد از استفاده الف: آزولا قبل از استفاده ب: آزولا بعد از استفاده ج: عدسک قبل از استفاده د: عدسک بعد از استفاده

برای جاذب آزولا میزان حذف بیشتر از جاذب عدسک، و در زمان تماس بهینه برابر با برابر با ۹۲ درصد می‌باشد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد با افزایش یک واحد زمان تماس برای گیاه عدسک و آزولا، درصد حذف به ترتیب به اندازه ۰/۰۳۶، ۰/۰۴۹ افزایش می‌یابد [p≤۰/۰۰۱].



نمودار ۲- تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف [مقدار جاذب ۱۲g/l، غلظت پی-کرزول ۱۰ mg/l، PH=۳]

**تاثیر pH:** تاثیر pH بر روی کارایی جذب پی-کرزول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد و همانطوری که در نمودار ۳ نشان داده شده است. با افزایش pH میزان حذف کاهش می‌یابد بنابراین pH بهینه برای جذب پی-کرزول ۳ می‌باشد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد با افزایش یک واحد pH برای گیاه عدسک و آزولا، درصد حذف به ترتیب به اندازه ۰/۰۹۲۵، ۰/۱۱۲ کاهش می‌یابد [p≤۰/۰۰۱].

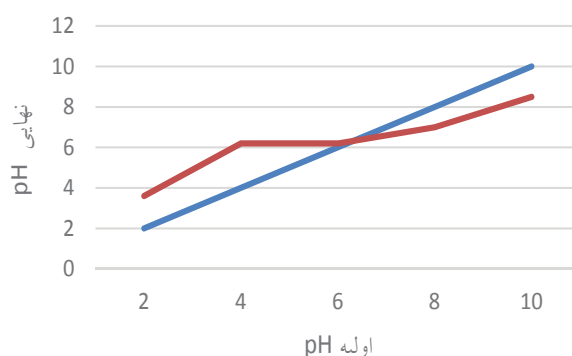


نمودار ۳- تاثیر pH بر روی کارایی حذف [دز جاذب ۱۲g/l، غلظت پی-کرزول ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱۵۰ دقیقه برای عدسک، ۱۲۰ دقیقه برای آزولا]

جدول ۴- درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس

| عناصر    | ٪ وزنی بیومس آزولا | ٪ وزنی بیومس عدسک |
|----------|--------------------|-------------------|
| کربن     | ۵۷/۵۸              | ۵۳/۶۱             |
| اکسیژن   | ۳۵/۷               | ۳۷/۸              |
| کلسیم    | ۴/۴                | ۵/۷               |
| منیزیم   | ۱/۲                | ۱/۷               |
| سدیم     | ۰/۱                | ۰/۱۴              |
| پتاسیم   | ۰/۴۴               | ۰/۲۱              |
| آلمینیوم | ۰/۳۷               | ۰/۵۱              |
| کلر      | ۰/۱۱               | ۰/۲۸              |

یکی از مهمترین ویژگیهای هر جاذب  $pH_{zpc}$  می‌باشد که در این آزمایش تعیین برای هر دو گیاه برابر با ۶ بدست آمد که در نمودار ۱ نشان داده شده است. خط قرمز در نمودار ۱ نشان دهنده تغییرات pH می‌باشد و برای نشان دادن وضعیت تغییرات و بدست آوردن  $pH_{zpc}$  رسم شده است. نمودار تغییرات، برای pH در مقابل pH نهایی رسم شد و نقطه تقاطع آنها به عنوان pH انتخاب شد که در این مطالعه برابر با ۶ بدست آمد.



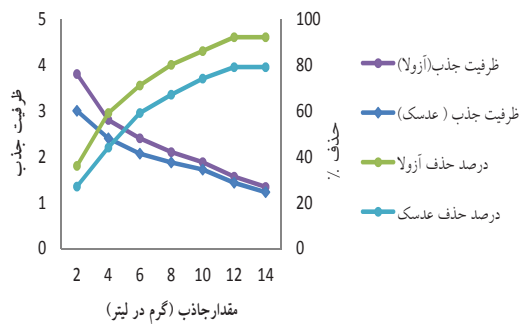
نمودار ۱- منحنی  $pH_{zpc}$  برای عدسک و آزولای اصلاح شده

**تاثیر زمان تماس:** تاثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب پی-کرزول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۵ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه انجام شد. همانطوری که در نمودار ۲ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس تا ۱۵۰ دقیقه برای جاذب عدسک و تا ۱۲۰ دقیقه برای جاذب آزولا میزان حذف افزایش می‌یابد بنابراین زمان تماس ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه، به عنوان زمان تماس بهینه به ترتیب برای گیاه آزولا و عدسک تعیین شد و میزان حذف پی-کرزول توسط گیاه عدسک بعد از ۳۰ دقیقه برابر با ۴۲٪ و در زمان تماس بهینه برابر با ۸۱٪ می‌باشد.



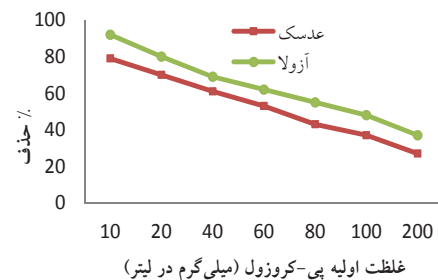
همانطور که در نمودار ۵ مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب درصد حذف پی کرزول نیز افزایش می یابد بطوریکه در غلظت ۲ گرم در لیتر میزان حذف برای گیاه عدسک ۲۷٪ و برای گیاه آژولا ۳۶٪ می باشد اما در غلظت ۱۲ گرم در لیتر میزان حذف بالای ۸۰٪ برای هر دو گیاه می باشد. البته در غلظت های بالای ۱۲ گرم در لیتر شیب حذف پی-کرزول بسیار کم و در حد تعادل می باشد. با اینکه با افزایش مقدار جاذب میزان حذف نیز افزایش می یابد. ولی میزان پی-کرزول جذب شده به ازای هر گرم جاذب (qe) کاهش می یابد.

ایزوترم جذب: نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی و سینتیکی در جدول ۵ و ۶ آمده است و همانطور که مشاهده می کنید داده های تعادلی جذب بر روی هر دو جاذب از ایزوترم لانگمیر و سینتیک درجه ۲ پیروی می کنند.



نمودار ۵- تاثیر دز جاذب بر روی کارایی حذف [غلظت پی-کرزول ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و ۱۵۰ دقیقه برای عدسک و آژولا، PH=۳]

تاثیر غلظت اولیه پی-کرزول: تاثیر غلظت اولیه پی-کرزول بر روی کارایی حذف پی-کرزول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه پی-کرزول بر حسب میلی گرم در لیتر [۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰] انجام و همانطوری که در نمودار ۴ مشاهده می شود با افزایش غلظت پی-کرزول میزان حذف کاهش می یابد بطوریکه برای غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای گیاه عدسک و آژولا به ترتیب برابر با ۷۷ و ۹۲ درصد می باشد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد غلظت پی-کرزول گیاه عدسک و آژولا، ۰/۰۲۲ و ۰/۰۱۹ کاهش می یابد [p≤۰/۰۰۱].



نمودار ۴- تاثیر غلظت اولیه پی-کرزول بر روی کارایی حذف [دز جاذب ۱۲g/l، زمان تماس ۱۵۰، ۱۲۰ دقیقه برای عدسک و آژولا، PH=۳]

تاثیر مقدار جاذب: تاثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف پی-کرزول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم [۲ تا ۱۴ گرم در لیتر] انجام شد و

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

| نوع ایزوترم | پارامتر ایزوترم  | غلظت پی-کرزول [mg/l] [آژولا] |          | غلظت پی-کرزول [mg/l] [عدسک] |          |
|-------------|------------------|------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
|             |                  | ۲۰                           | ۱۰       | ۲۰                          | ۱۰       |
| فروندلیخ    | N                | ۰/۸۱                         | ۰/۸۹     | ۰/۸۲                        | ۰/۷۶     |
|             | k <sub>f</sub>   | ۱/۲۹                         | ۱/۱۷     | ۱/۰۸                        | ۱/۲۱     |
|             | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۸۱                        | ۰/۹۸۹    | ۰/۹۸۷                       | ۰/۹۸۴    |
| لانگمیر     | K <sub>L</sub>   | ۰/۰۱۴                        | ۰/۰۱۸    | ۰/۰۱۶                       | ۰/۰۱۲    |
|             | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۹۹                        | ۰/۹۹۲    | ۰/۹۹۴                       | ۰/۹۹۷    |
|             | q <sub>m</sub>   | ۱۶/۹                         | ۱۴/۱     | ۱۳/۲                        | ۱۵/۲     |
| تمکین       | A <sub>T</sub>   | ۵/۲۱                         | ۴/۸۵     | ۴/۶۷                        | ۵/۱      |
|             | B <sub>T</sub>   | ۴/۲                          | ۳/۶۵     | ۳/۴۱                        | ۳/۷۵     |
|             | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۹۴                        | ۰/۹۸۷    | ۰/۹۵۹                       | ۰/۹۷۶    |
| داینین      | K <sub>D-R</sub> | ۰/۰۰۰۰۲۴                     | ۰/۰۰۰۰۲۱ | ۰/۰۰۰۰۱۷                    | ۰/۰۰۰۰۱۹ |
|             | Q <sub>m</sub>   | ۹/۷۸                         | ۱۲/۴۵    | ۱۱/۲۵                       | ۸/۱۷     |
|             | E                | ۸/۲۵                         | ۹/۶      | ۸/۷۴                        | ۷/۵۵     |
| بت          | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۵۱                        | ۰/۹۳۲    | ۰/۹۵۱                       | ۰/۹۷۱    |
|             | K <sub>G</sub>   | ۹۷/۲                         | ۶۲/۴     | ۵۷/۲                        | ۶۳/۱     |
|             | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۵۲                        | ۰/۹۳۲    | ۰/۹۲۱                       | ۰/۹۴۱    |
|             | q <sub>m</sub>   | ۲۶/۲                         | ۲۱/۴     | ۱۸/۹                        | ۲۴/۲     |

جدول ۶- نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

| نوع سینتیک     | پارامتر سینتیک   | غلظت پی-کرزول  |               | غلظت پی-کرزول  |               |
|----------------|------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
|                |                  | [mg/l] [آزولا] | [mg/l] [عدسک] | [mg/l] [آزولا] | [mg/l] [عدسک] |
| درجه اول       | K <sub>1</sub>   | ۰/۸۵           | ۰/۸۱          | ۰/۷۹           | ۰/۷۴          |
|                | q <sub>e</sub>   | ۱۳/۸           | ۱۶/۴          | ۱۴/۸           | ۱۶/۷          |
|                | R <sup>2</sup>   | ۰/۸۸۱          | ۰/۹۶۲         | ۰/۹۱۲          | ۰/۹۸۱         |
| درجه دوم       | K <sub>2</sub>   | ۰/۰۰۴۲         | ۰/۰۰۳۶        | ۰/۰۰۳۷         | ۰/۰۰۲۹        |
|                | q <sub>e</sub>   | ۱۵/۱           | ۱۸/۲          | ۱۳/۷           | ۱۶/۳          |
|                | H                | ۱/۴            | ۲/۵           | ۱/۱            | ۲/۲           |
|                | R <sup>2</sup>   | ۰/۹۹۹          | ۰/۹۹۱         | ۰/۹۹۴          | ۰/۹۸۸         |
| ایلوویج        | A                | ۲/۴            | ۴/۲           | ۲/۱            | ۳/۸           |
|                | β                | ۰/۲۲           | ۰/۱۷          | ۰/۱۹           | ۰/۱۴          |
|                | R <sup>2</sup>   | ۰/۸۶           | ۰/۹۲۴         | ۰/۹۱           | ۰/۹۴۲         |
| پخش بین ذره ای | K <sub>dif</sub> | ۰/۶۷           | ۱/۲           | ۰/۵۱           | ۱/۰۲          |
|                | C                | ۴/۲            | ۷/۴           | ۶/۱            | ۸/۵           |
|                | R <sup>2</sup>   | ۰/۷۶           | ۰/۸۲          | ۰/۸۲           | ۰/۸۹          |

### بحث

در سالهای اخیر، روش جذب سطحی ترکیبات آلی به طور گسترده مطالعه شده است. در این پژوهش کارایی جذب پی-کرزول توسط جاذب‌های آزولا و عدسک مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که پیشتر ذکر شد، سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین کننده توانایی جذب ماده جاذب می‌باشد، چرا که هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت و سطح ویژه برای جاذب‌های آزولا و عدسک به ترتیب ۳۴ و ۲۸/۵ مترمربع به ازای هر گرم تعیین شد و نشان‌دهنده این است که گیاه آزولا دارای سطح جذب بهتری نسبت به گیاه عدسک می‌باشد ولی هر دو آنها دارای سطح ویژه بالاتری نسبت به پوست بادام و گردو می‌باشند و با سطح ویژه گل قرمز برابر می‌باشند. و با نتایجی که در مورد این جاذب‌ها بدست آمده است کاملاً مطابقت دارد [۲۸، ۴۰]. در مطالعه‌ای تحت عنوان کاربرد گیاه آزولا برای حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ توسط بلاک و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شده است سطح ویژه آزولا برابر با ۳۶ مترمربع عنوان شده است که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۰].

همچنین در مطالعه‌ای که تحت عنوان بررسی جذب فنل توسط گیاه عدسک و آزولا انجام شده است این سطح ویژه تایید شده است [۱۸ و ۲۰]. اصولاً در مهندسی شیمی و محیط

زیست مهمترین پارامتر از نظر کاربری، زمان تعادل برای حذف آلاینده می‌باشد. معمولاً زمان تعادل به زمانی اطلاق می‌شود که آلاینده در حد مطلوبی حذف گردد و چنانکه زمان تماس از آن حد بالاتر رود نه تنها حذف بیشتری صورت نگرفته، بلکه سیستم را از نظر اقتصادی غیر مقرون به صرفه خواهد کرد که در مطالعه حاضر برای گیاه آزولا بسیار خوب و در حد جاذب‌های ایده‌ال، ۱۲۰ دقیقه بود و برای گیاه عدسک آبی نیز ۱۵۰ دقیقه بدست آمد. برای هر دو جاذب در زمانهای ابتدایی جذب با سرعت بالایی صورت گرفت که به علت وجود مکانهای جذب فعال موجود در سطح جاذب می‌باشد و با گذشت زمان مقدار مکانهای فعال کم و سرعت جذب نیز کاهش می‌یابد که با مطالعات صورت گرفته در این زمینه کاملاً همخوانی داشته و ادعا ما را تایید می‌کند [۴۱ و ۹].

در مطالعه‌ای که توسط این گیاهان برای جذب فنل توسط بلاک و همکاران انجام شده است زمان تماس بهینه برای گیاه آزولا ۹۰ دقیقه و برای گیاه عدسک ۱۲۰ دقیقه تعیین شده است و بیشترین جذب در ۶۰ دقیقه ابتدایی صورت گرفته است که با مطالعه حاضر کاملاً تطبیق دارد [۱۸]. pH یکی از عوامل مهم کنترل کننده جذب توسط ماده جذب شونده است و حاکی از آن است که pH از راه تاثیر بر میزان درجه یونیزاسیون ماده‌ی جذب شده بر روی جذب تاثیر می‌گذارد [۱۵]. از این رو در بسیاری از مطالعات موجود pH اولیه محلول آبی به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترهای مورد مطالعه در نظر گرفته شده است. سطح جاذب در pH پایین دارای بار منفی شده و در یک جاذبه شدید با یونهای منفی پی-کرزول قرار می‌گیرد و همانطور که در نتایج آمده است با افزایش pH میزان جذب کاهش می‌یابد. علت این پدیده به ساختار آنیونی پی-کرزول و pH<sub>zpc</sub> جاذب‌های اصلاح شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که pH<sub>zpc</sub> جاذب‌ها برابر با ۶ می‌باشد و در pH بالاتر از pH<sub>zpc</sub> بارالکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی است و با توجه به اینکه بار سطحی پی-کرزول در pH بالاتر از ۶، منفی می‌باشد بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد [۲۸ و ۴۲]. همچنین می‌توان چنین بیان کرد که جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب‌هایی، براساس رقابت جذب سطحی یون های H<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> با ماده جذب شونده تعریف می‌شود. سطوح جذب، آنیون‌ها را در pH پایین و در حضور یون‌های H<sup>+</sup> بهتر جذب می‌کند.



ترتیب برابر با  $0/64$  و  $0/53$  بدست آمد [۲۸، ۳۱]. در معادله فروندلیخ،  $n$  بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است.  $n/1$  با مقادیر بین ۰ تا ۱ نشان دهنده ناهمگنی سطح است و هر چه  $n$  به صفر نزدیک تر شود ناهمگنی سطح افزایش می یابد و نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است که برای بیومس آزولا و عدسک بین صفر و یک قرار داشته، و نتایج حاصل از ایزوترم فروندلیخ که نشان دهنده جذب ناهمگن می باشد را تایید می کند [۳۱، ۲۸، ۱۸] با توجه به ضرایب سینتیکی، داده های بدست آمده بیشتر از سینتیک درجه دو پیروی می کنند و بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش می باشد که نشان دهنده جذب سریع پی کرزول می باشد و با مطالعات صورت گرفته درباره حذف ترکیبات آلی مثل رنگ و ترکیبات فنلی با استفاده از زائدات کشاورزی مطابقت دارد [۳۰، ۲۱، ۹] اگرچه بیومس آزولا و عدسک آبی به عنوان یک جاذب فوق العاده در جذب آلاینده ها از محیط های آبی مطرح هستند، اما به علت بودن این گیاهان در مناطق شمال کشور و مناطق دارای بارندگی، استفاده از آنها را تمام کشور امکان پذیر می باشد. یکی از محدودیت های اصلی، وجود این گیاهان در فصل های پرباران، می باشد بنابراین نمی توان در تمام فصول از آنها استفاده کرد. پیشنهاد می شود از بیومس حاصل از این گیاهان در جذب سایر آلاینده ها به صورت سیستم پیوسته استفاده شود.

### نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده گیاه عدسک و آزولا می توانند بعنوان جاذب های موثر و ارزان و در دسترس برای حذف ترکیبات فنلی از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرند. هر چند به علت مزیت های گیاه آزولا مانند فراوانی زیادتر و رشد در تمام آب های راکد و همچنین مزیت اصلی آن یعنی بالا بودن جذب پی-کرزول و زمان تماس کمتر نسبت به گیاه عدسک گزینه ایده آل تری نسبت به گیاه عدسک می باشد و میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، pH، دز جاذب و غلظت اولیه ترکیبات آلی بستگی دارد.

پی-کرزول یک اسید ضعیف بوده و در pH بالا مقدار جذب آن در رقابت با  $OH^-$  کاهش می یابد. چرا که سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب یون پی کرزول نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است و با مطالعات انجام شده کاملاً تطبیق دارد [۳۰، ۲۱]. با افزایش غلظت پی-کرزول درصد حذف کاهش می یابد. در غلظت های کم میزان پی-کرزول در مقایسه با مکانهای جذب موجود بر روی سطح جاذب کمتر می باشد بنابراین درصد حذف بیشتر می باشد اما با بالا رفتن غلظت پی-کرزول در محلول، مکانهای موجود بر روی سطح جاذب بسیار کمتر شده در نتیجه راندمان جذب کاهش می یابد [۱۸، ۹].

در مطالعه ای که توسط بلارک و همکاران برای جذب ۲-کلروفنل توسط جاذب آزولا انجام شده است نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت ۲-کلروفنل میزان حذف کاهش یافته و بیشترین جذب در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر می باشد که برابر با ۹۸٪ می باشد و با این مطالعه کاملاً مطابقت دارد [۲۱]. تعیین مقدار بهینه دز جاذب پارامتر دیگری است که بعلا مسائل اقتصادی باید مورد بحث قرار گیرد با افزایش دز جاذب میزان جذب افزایش می یابد و این پدیده بخاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می باشد. نتایج نشان می دهد هر چند با افزایش دز جاذب راندمان افزایش می یابد ولی میزان پی-کرزول جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد. بطوریکه با افزایش دز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب بطور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می گردد [۴۴، ۴۳].

با توجه به ضرایب همبستگی می توان نتیجه گرفت که داده های تعادلی فرایند جذب پی کرزول بر روی عدسک و آزولا فعال شده از ایزوترم لانگمیر بیشتر از ایزوترم تمکین، فروندلیخ، بت و دوینین-رادوشویچ پیروی می کند [۳۰، ۲۳، ۱۸] از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بعد  $[R_L]$  و ضریب  $n$  می باشد که به ترتیب از منحنی لانگمیر و فروندلیخ بدست می آید و در معادله لانگمیر اگر  $R_L$  بزرگتر از ۱ باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر  $R_L$  برابر با یک باشد جذب خطی، اگر  $R_L$  برابر با صفر باشد جذب غیرقابل برگشت و اگر  $R_L$  بین صفر و یک باشد نشان دهنده جذب مناسب می باشد که در این تحقیق برای بیومس آزولا و عدسک به

## تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران از طرح تحقیقاتی مصوب ۹۲-۱۵۱ می‌باشد که بدین وسیله نویسندگان تشکر خود را ابراز می‌کنند.

## REFERENCES

1. Singh RK, Kumar S, Kumar S, Kumar A. Biodegradation kinetic studies for the removal of p-cresol from wastewater using *Gliomastix indicus* MTCC 3869. *Biochemical Engineering* 2008;40(2):293-303.
2. Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research* 2005;39(13):3062-72.
3. Singh RK, Kumar S, Kumar S, Kumar A. Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution. *Hazardous Material* 2008;155(3):523-35
4. Dari L, Barker HA. p-Cresol formation by cell free extracts of *Clostridium difficile*. *Arch. Microbiol* 1985;143(3):311-2.
5. Buckman NG, Hill JO, Magee RJ, McCormick MJ. Separation of substituted phenols, including eleven priority pollutants using high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr* 1984; 284: 441-6.
6. Hadjar H, Hamdi B, Ania CO. Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites. *Journal of Hazardous Materials* 2011;188(1-3):304-10.
7. Hamitouche A, Zoubida B, Abdeltif A, Farida K, Djamila. H, Rafik I. Biodegradation of p-Cresol by Mixed Culture in Batch Reactor –Effect of the Three Nitrogen Sources Used. *Procedia Engineering* 2012;33:458 - 64.
8. Yue Y, Huiqiang L, Bo L. Removal of High-Concentration C.I. Acid Orange 7 from Aqueous Solution by Zerovalent Iron/Copper [Fe/Cu] Bimetallic Particles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2014;53 (7):2605-13.
9. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of *Azolla* for 2, 4, 6-Trichlorophenol [TCP] removal from aqueous solutions. *Hygiene sciences* 2014;2(4):17-24.
10. Tan C-y, Li G, Lu X-Q, Chen Z-l. Biosorption of basic orange using dried *A. filiculoides*. *Ecological Engineering* 2010; 36(10):1333-40.
11. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian journal of health sciences* 2013;1(1):29-40.
12. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. *Health & Environmental* 2009;2(2);102-12.
13. Asilian H, Moussavi G, Mahmoudi M. Adsorption of Reactive Red 198 Azo Dye from Aqueous Solution on to the Waste Coagulation Sludge of the Water Treatment Plants. *Health & Environmental* 2010; 3(1):94-103.
14. Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Momtaz M. Study of Eggshell Performance as a Natural Sorbent for the Removal of Reactive Red 198 Dye from Aqueous Solution. *Toloo behdasht* 2011;10(1):70-81.
15. Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural weast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Medical Journal* 2006;10(4):393-9.
16. Filizade Y. Survey Ecology Excessive Growth Of *Azolla* In Anzali Wetland And Quality Control. *Iran Natural Resources* 2003; 55(1):65-82.

17. Diyanati RA, Yazdani J, Belarak D. Effect of sorbitol on phenol removal rate by lemna minor. Mazandaran university of medical science 2013; 22(2): 58-64.
18. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. Journal of Mazandaran University Medical Science 2013; 23(106): 21-8.
19. Vafaei F, Khataee Ar, Movafeghi A, Salehi Lisar SY, Zarei M. Bioremoval of an azo dye by Azolla filiculoides: Study of growth, photosynthetic pigments and antioxidant enzymes status. International Biodeterioration Biodegradation 2012; 75:194-200.
20. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Effect of Azolla filiculoides on removal of reactive red 198 in aqueous solution. Journal of advance in environmental health research 2013;1(1):21-9.
21. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol removal from aqueous solutions. Iranian journal of health sciences 2013;1(2):36-43.
22. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Phytodegradation potential of bisphenol a from aqueous solution by Azolla Filiculoides: Iranian journal of environmental health science and engineering 2014;12: 66.
23. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Adsorption of phenol by modified Azolla from aqueous solution. Journal of Mazandaran University of Medical Science 2013; 22(2):13-21.
24. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol Removal From Aqueous Solutions by Using Azolla Filiculoides. Health Scope 2013; 2(1):1-6.
25. Bennicelli R, Stepniewska Z, Banach A, Szajnocha K, Ostrowski J. The ability of Azolla caroliniana to remove heavy metals [Hg[II], Cr[III], Cr[VI] from municipal waste water. Chemosphere 2004;55(1):141-6.
26. Pandey VC. Phytoremediation of heavy metals from fly ash pond by Azolla caroliniana. Ecotoxicology and Environmental Safety 2012;82:8-12.
27. Yesim, Kara I. Removal of Cadmium from Water Using Duckweed. Agriculture Biology 2005;7(4):660-2.
28. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafraشتهpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. Journal of Health & Development 2013; 2(1):1-11.
29. Basheer F, Farooqi IH. Biodegradation of p-cresol by aerobic granules in sequencing batch reactor. Journal of Environmental Sciences 2012; 24(11): 2012-8.
30. Diyanati RA, Balarak D. Survey of efficiency agricultural weast in removal of acid orang 7[AO7] dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: Iranian journal of health sciences 2013; 2(1): 35-40.
31. Zazouli MA, Belarak D, Karimzadeh F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. Journal of Mazandaran University Medical Science 2014; 24(109): 41-8.
32. Gulnaz O, Sahnurova A, Kama S. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus. Chemical Engineering 2011;174(2-3):579-85.
33. Mortazavi SB, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of hexavalent chromium from aqueous solution using modified zeolite cationic surfactant. Iranian Journal of Health and Environment. 2010;3(1):1-10.
34. Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu ZH. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research 2005; 39(1):129-38.
35. Mane VS, Mall ID, Srivastava VC. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. J. Environ. Manage 2007; 84(4) 390 - 400.

36. Shokohi R, Samarghandi MR, Pourfarzi F, Siboni MS, Vahedi H. Removal of Reactive Black 5 [RB5] Dye from Aquatic Solution by Using of Adsorption onto Synthesized Sodium Alginate Magnetic Beads. *Health & Environmental* 2011; 4(1):1-10.
37. Tor A, Cengeloglu Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials* 2006;138(2):409-15.
38. Suna D, Zhanga X, Wub Y, Liu X. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of Hazardous Materials*; 2010; 181(1-3):335–342.
39. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem. Eng. J* 2010; 162(3):919–926.
40. Pajooheshfar P. Survey removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environmental Science and Technology* 2009;10(4):219-33.
41. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials* 2005;125(1):121-9.
42. Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *Journal of Mazandaran University Medical Science* 2013; 23(2):73-81.
43. Dogan M, Abak H, Alkan M. Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water, Air, and Soil Pollution* 2008; 192(1-4): 141-53.
44. Ponnusami V, Krithika V, Madhuran R, Srivastava SN. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 142(1-2): 397–403.