

مقاله پژوهشی

## مطالعه مدل سینتیک و ایزوترم بیوجذب ترکیبات فنلی بر روی جلبک قهوه ای ”سیتوسیرا ایندیگا“ پردازش شده شیمیایی

عبدالمجید قلیزاده<sup>۱</sup>، میترا غلامی<sup>۲</sup>، مجید کرمانی<sup>۳\*</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۴</sup>، بابک کاکاوندی<sup>۴</sup>، ایوب رستگار<sup>۵</sup>، یوسف پورعشق<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> مربی گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران  
<sup>۲</sup> دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران  
<sup>۳</sup> استادیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران  
<sup>۴</sup> کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران  
<sup>۵</sup> مربی گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

\* نویسنده مسئول: تهران، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

پست الکترونیک: majidkermani@yahoo.com

وصول: ۱۳۹۱/۶/۱۱ اصلاح: ۱۳۹۱/۸/۶ پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۷

### چکیده

**زمینه و هدف:** آلودگی آبها با آلاینده‌های آلی بویژه ترکیبات فنلی، بدلیل ماهیت بسیار سمی آنها، به‌عنوان معضلی محیطی در جهان مطرح بوده و بیوجذب تکنیکی نوین در حذف این آلاینده‌ها از آب و فاضلاب است. لذا هدف از این مطالعه، بررسی قابلیت جذب بومی و ارزان جلبک قهوه ای در حذف ترکیبات فنلی است.

**مواد و روش کار:** آزمایشات به صورت ناپیوسته و در محیط آزمایشگاه و با سنجش HPLC انجام شد. جهت بهبود ظرفیت جذب بیومس جلبکی، پیش‌تصفیه توسط  $CaCl_2$  صورت‌گرفت و تاثیر پارامترهای دوز جذب، pH و زمان تماس و غلظت‌های اولیه ترکیبات فنلی بررسی شد. همبستگی تعادلی و فرایند جذب با مدل‌های ایزوترم و همچنین مدل‌های سینتیک پژوهش گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که جذب در مدت زمان ۲ ساعت به تعادل رسیده، بعد این مدت واجذب صورت گرفته و جذب کاهش یافت. فنل نسبت به ۴-کلروفنل و ۲-کلروفنل حذف کمتری نشان داده و ۲-کلروفنل بیشترین حذف را داشت. حداکثر میزان جذب ترکیبات فنلی در pH خنثی بود. جذب با افزایش غلظت اولیه هر کدام از ترکیبات فنلی و کاهش دوز بیومس جلبکی کاهش یافت. مقادیر  $R^2$  و انحراف معیار نرمال شده (NSD) نشان داد که فرایند جذب فنل از ایزوترم لانگمویر و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از ایزوترم فروندلیچ پیروی کرده و در مطالعات سینتیک هر سه ترکیب با مدل شبه درجه دوم تناسب دارند.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج، جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیگا ظرفیت جذب قابل قبولی نشان داده و می‌تواند بعنوان جایگزینی بومی و در دسترس در حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی استفاده گردد.

**واژه‌های کلیدی:** جلبک قهوه ای، ترکیبات فنلی، جذب، ایزوترم، سینتیک

### مقدمه

پتروشیمی [۱] صنایع ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیوم، کاغذ، صنعت تصفیه چوب [۲]، سموم حشره کش، قارچ کش، باکتری کش، علف کش، رنگهای میکروب کش، محصولات پزشکی و بهداشتی نظیر روغنهای نرم کننده، قطره های چشم و گوش، دهان شویه‌ها، کارخانجات تولید چرم، تانین، صنایع

از چند دهه اخیر بدلیل ماهیت سرطانزایی و طعم و بوزایی مشتقات فنلی، این ترکیبات به عنوان آلاینده های بسیار سمی شناخته شده اند و امروزه آلودگی های فنلی به عنوان مشکلی جدی مطرح است [۱]. مهمترین منابع فنل ها و کلروفنل ها شامل پالایشگاه ها، صنایع

های آب شیرین این جلبکها دارای اسید گالاکترونیك<sup>۱۰</sup> و پلیمر پکتین بوده که سایتهاى آنیونی داشته و توسط جذب الکترواستاتیک ترکیبات را حذف می کند [۹]. بعلاوه، وجود ترکیباتی در جدار جلبک نظیر آمین ها، فسفاتها، سولفیتها، سولفیدریل ها، کربوکسیل ها، پروتئین ها و ساکارید ها سبب شده از بسیاری از جهات همانند رزین های تبادل یون عمل کنند. این ترکیبات مانند گروه های آمینی وقتی که در ترکیب با پروتئین ها قرار دارند، دارای بار مثبت بوده و می توانند ترکیبات پیچیده نظیر ترکیبات فنلی را که دارای بار الکتریکی منفی هستند را بصورت الکترواستاتیکی جذب کنند.

نتایج مثبت مطالعات گرین<sup>۱۱</sup> و همکاران در بررسی بیوجذب یونهاى فلزی، باشا<sup>۱۲</sup> و همکاران در بررسی حذف کروم شش ظرفیتی روی جلبک قهوه ای سیستمسیرا ایندیکا<sup>۱۳</sup> و مطالعه رضا دباغ و همکاران در بررسی حذف سزیم روی جلبک قهوه ای موید این موضوع است [۱۰-۱۲].

به طور کلی مکانیسم های درگیر در فرایند بیوجذب شامل ایجاد کمپلکس با سطح و جذب سطحی، تعویض یونی، چیلته کردن<sup>۱۴</sup>، رسوب های ریز در حد میکرون<sup>۱۵</sup> و واکنشهای اکسیداسیون و احیا می باشد. با توجه به نوع جاذب بیولوژیکی چند مکانیسم به طور همزمان در فرایند جذب بیولوژیکی عمل حذف ترکیبات خارجی را به انجام می رسانند [۱۳-۱۵].

با توجه به در دسترس بودن جلبک قهوه ای به عنوان بیوجاذب و کارایی بالای آن ها در حذف بسیاری از آلاینده ها، هدف مطالعه حاضر بررسی کارایی جلبک قهوه ای سیستمسیرا ایندیکا در حذف فنل، ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور عملکرد بیوجاذب با بررسی پارامترهای زمان تماس pH، غلظت ماده فنلی و غلظت جاذب، همچنین مطالعات سنتیکی (مدل نفوذ درون ذره ای، مدل شبه درجه اول و

الکتریکی، صنایع رنگ و غیره می باشد [۳]. USA, EPA. فنل و ترکیبات فنلی را به عنوان ترکیبات دارای اولویت لیست کرده اند. اثرات سمی مزمن فنل ها روی انسان شامل استفراغ، دشواری در بلع، کم اشتها،ی، صدمات کلیوی و کبدی و آسیب های ذهنی است [۴]. همچنین فاضلاب های دارای ترکیبات فنلی به دلیل تجزیه پذیری بیولوژیکی کم، سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت مشکلات مختلفی ایجاد می نمایند [۵] WHO توصیه می کند که غلظت فنل در منابع آب ورودی به تصفیه خانه های متداول آب جهت استفاده برای جوامع انسانی کمتر از ۲ میکروگرم در لیتر و مقدار آن در شیرآب مصرف کننده حداکثر ۰/۰۰۱ mg/L باشد [۶].

فرایندهای فیزیکوشیمیایی مورد استفاده برای تصفیه ترکیبات فنلی شامل جذب سطحی<sup>۱</sup>، استخراج توسط حلالهای شیمیایی<sup>۲</sup>، استفاده از بخار آب<sup>۳</sup>، انجماد و تبلور<sup>۴</sup>، اکسیداسیون شیمیایی<sup>۵</sup>، اکسیداسیون مرطوب<sup>۶</sup> و اکسیداسیون پیشرفته (AOP)<sup>۷</sup> می باشند [۷]. امروزه کاملاً شناخته شده که فرایند جذب می تواند به عنوان یک فرایند حذف فنل ها مطرح باشد. تلاش های زیادی به منظور توسعه جاذب های جدید برای آلاینده های آلی غیر یونی و تثبیت کردن آنها در محل صورت گرفته است [۴]. اخیراً جاذب های کم هزینه ای بررسی و یافت شده اند. بیومس جلبکی بخصوص جلبک های قهوه ای از آن جمله اند. جلبک های قهوه ای به عنوان جاذبی بسیار خوب مطرح شده اند که بدلیل خصوصیت دیواره سلولی آن است که دارای اسید آلژینیک<sup>۸</sup> و فوکویدان<sup>۹</sup> بوده و به طور عمده مسئول چیلته کردن مواد آلی و فلزات سنگین می باشد [۸]. اسید آلژینیک در pH خنثی سایتهاى آنیونی گروه کربوکسیلات و سولفات ایجاد می کند. همچنین فرم

- 1- Adsorption
- 2 - Extraction by chemical solvents
- 3 - water steam
- 4 - Freezing & Crytallization
- 5 -Chemical oxidation
- 6-Wet oxidation
- 7-Advanced Oxidation Processes
- 8 -Alginic acid
- 9 -Fucuidan acid

- 10 -Galacturonic acid
- 11 - Greene
- 12- Basha
- 13 -Cystoseira indica
- 14- Chelating
- 15- Micro precipitation

شبه درجه دوم) و ایزوترم (لانگمویر و فروندلیچ) انجام گرفته است.

### روش کار

مطالعه حاضر پژوهشی تجربی- کاربردی بوده که با بکارگیری بیومس خشک شده جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا، حذف آلاینده های سنتتیک فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بررسی شده است. نمونه های تازه جلبک های قهوه ای گونه سیستوسیرا ایندیکا در این مطالعه استفاده شد که از دریای عمان (ساحل چابهار) برداشت شده، چندین بار با آب مقطر شستشو شده تا ذرات و آلودگی های احتمالی اضافی از سطح آن حذف گردد. سپس در آون ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. بیومس خشک شده در یک دستگاه خرد کن آزمایشگاهی خرد گردید. سپس به صورت شیمیایی تحت پیش پردازش با کلراید کلسیم قرار گرفت. به این صورت که ۲۰ گرم بیومس با محلول ۰/۱ مولار کلراید کلسیم (۴۰۰ میلی لیتر) به مدت ۱۵ دقیقه تحت حرکت آرام قرار گرفت (پروتوناسیون). در این فرایند pH محلول در مقدار ۵ ثابت نگه داشته شد. زیرا این مقدار pH بهینه برای فعالسازی بیومس با کلسیم کلراید است [۱۶]. متعاقباً بیومس پردازش شده چندین بار با آب مقطر شستشو شده تا کلسیم اضافی از آن حذف گردد. سپس بر روی یک فیلتر کاغذی منتقل شده تا محتوای آب آن کاهش یابد. این بیومس غیر زنده در یک آون در ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. سپس با غربال، سایز ذرات را به ۴۰۰ تا ۶۰۰ میکرو متر (۵۰۰ میکرو متر) رسانده شد. در پایان بیومس غیرزنده گونه سیستوسیرا ایندیکا تا زمان استفاده، در دسیکاتور نگهداری شد [۱۶].

انجام تحقیق طی دو مرحله صورت گرفت: در مرحله اول کار، آزمایشات سینتیکی انجام شد. هدف از انجام این آزمایشات تعیین تغییرات جذب هر یک از ترکیبات فنلی در زمانهای مختلف تماس (۵ تا ۳۰۰ دقیقه)، pH (۲ تا ۱۱) و غلظت های مختلف هر یک از ترکیبات فنلی (۵۰ تا ۴۰۰ mg/L) و بدست آوردن زمان تعادلی جذب هر یک از این ترکیبات بر روی بیوجاذب و تعیین مقادیر بهینه آنها می باشد. در مرحله دوم کار، آزمایشات تعادل (ایزوترم) با مقادیر مختلف بیو جاذب مورد استفاده (۰/۱

تا ۰/۴ گرم) و مقادیر بهینه شده در مرحله اول تحقیق انجام شد. نهایتاً مدل های جذب لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> و معادلات سینتیکی در مورد نحوه جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی بیوجاذب به طور جداگانه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری مقادیر بیوجذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا بوسیله دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC<sup>۳</sup>) مدل (HPLC, ENGLAND, CECIL, CE4100) انجام شد. اندازه گیری های کروماتوگرافی روی ستون HICHROM با مشخصات HI-5C18-4371 و اندازه های (150 × 4.6 mm inner diameter; 5 μm) انجام شد. تمامی نمونه های صاف شده با فیلتر واتمن، دوباره با فیلترهای سررنگی هیدروفیلیک استریل شده با گاما PTFE<sup>۴</sup> با قطر روزنه های ۰/۴۵ μm و قطر ۲۵ mm صاف شدند. در فاز متحرک دستگاه، A و B، به ترتیب از استونیتریل و باز پتاسیم دی هیدروژن فسفات<sup>۵</sup> ۰/۰۵ مولار استفاده گردید. فاز متحرک B قبل از استفاده توسط دستگاه فیلتراسیون خلاء فیلتر شد. اندازه گیری های کروماتوگرافی با استفاده از شیب دبی ۱/۵ ml/min (با فواصل زمانی ۰ تا ۱۵ دقیقه؛ ۵۵ تا ۱۰۰ درصد فاز A و ۴۵ تا ۰ درصد فاز B) و با تزریق حجم نمونه مورد نظر توسط سمپلر<sup>۶</sup> ۲۰ میکرولیتری انجام شد. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع UV-visible بوده (CE4200, CECIL, ENGLAND) که برای اندازه گیری فنل در طول موج ۲۶۹/۵، برای ۲-کلروفنل طول موج ۲۷۴ و برای ۴-کلروفنل در طول موج ۲۸۰ نانومتر و دمای اتاق تنظیم گردید [۱۷].

اضافه می شود که با توجه به سعی و خطا های قبل از آزمایش مدت زمان ظهور فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در کروماتوگرام به ترتیب در زمانهای ۶/۵، ۱۰ و ۱۱ دقیقه بود. داده های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و

- 1- Langmuir adsorption model
- 2- Freundlich adsorption model
- 3- High Performance Liquid Chromatography
- 4- PTFE Hydrophilic Gamma sterile
- 5- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 6- Auto sampler

لانگمویر اند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب اند. اصل اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، ( $R_L$ ) است که توسط رابطه زیر تعریف می شود [۲۴، ۲۵]:

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

$C_0$  غلظت اولیه ترکیب فنلی است که در اینجا ۵۰ میلی گرم در لیتر بود.  $R_L$  بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب  $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب  $R_L = 0$  و برای جذب غیر قابل برگشت  $R_L = 1$  است.

#### یافته ها

جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی جلبک قهوه ای سیستمسیرا ایندیکا نشان داد که میزان جذب با زمان متغیر است، و ظرفیت جذب هر سه ترکیب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بروی جلبک قهوه ای سیستمسیرا ایندیکا با افزایش زمان افزایش یافته و حداکثر میزان جذب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. بعد این مدت مقدار ظرفیت جذب نزولی بوده و عمل واجذب در مورد هر سه ترکیب اتفاق افتاد. عمل واجذب نیز در زمان ۲۴۰ دقیقه تقریباً متوقف شده و به مقدار ثابتی رسید. بنابراین این زمان برای دستیابی به حداکثر حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از محلول آبی بروی جلبک قهوه ای انتخابی کافی است. میزان حذف این ترکیبات بروی جلبک قهوه ای مذکور متفاوت بوده و حذف ۲-کلروفنل < ۴-کلروفنل < فنل بود.

بیوجذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بروی جلبک سیستمسیرا ایندیکا در زمان تعادل به دست آمده در مرحله قبل (۱۲۰ دقیقه) و در گستره ی ۲ تا ۱۱ درمای آزمایشگاه انجام شد.

نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف و ظرفیت جذب در pH خنثی (pH = 7) بوده و درمقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار ظرفیت جذب کاهش می یابد. بیشترین ظرفیت جذب مربوط به ۲-کلروفنل و سپس ۴-کلروفنل و فنل بود و میزان کاهش ظرفیت جذب با افزایش pH از مقدار خنثی بیشتر از میزان آن در محدوده اسیدی است.

نتایج حاصل از آنالیز نمونه های جمع آوری شده و سایر پارامترهای اندازه گیری، به کمک نرم افزارهای Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

سینتیک جذب: در این پژوهش مدل های نفوذ درون ذره ای، شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای توصیف فرایند جذب استفاده شدند.

بیان ریاضی آنها به صورت زیر است:

مدل نفوذ درون ذره ای

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad [18, 19]$$

سینتیک شبه درجه اول

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln(q_{eq}) - \frac{K_1 t}{2.30} \quad [18, 20]$$

سینتیک شبه درجه دوم

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad [17, 21]$$

$K_p$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای برحسب  $mg \cdot gr^{-1} \cdot min^{-1/2}$  و  $C$  ثابت نفوذ درون ذره ای برحسب  $mg \cdot gr^{-1}$ ،  $q$  و  $q_{eq}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) مقدار فنل، ۲-کلروفنل یا ۴-کلروفنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل،  $k_1$  ثابت سینتیک مرتبه اول ( $min^{-1}$ ) و  $k_2$  ثابت سینتیک مرتبه دوم ( $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ ) است.

ایزوترم جذب: مدل های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و غیره وجود دارد. ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می آید. ایزوترم لانگمویر نشانگر جذب تک لایه ای، یکنواخت و با حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده است.

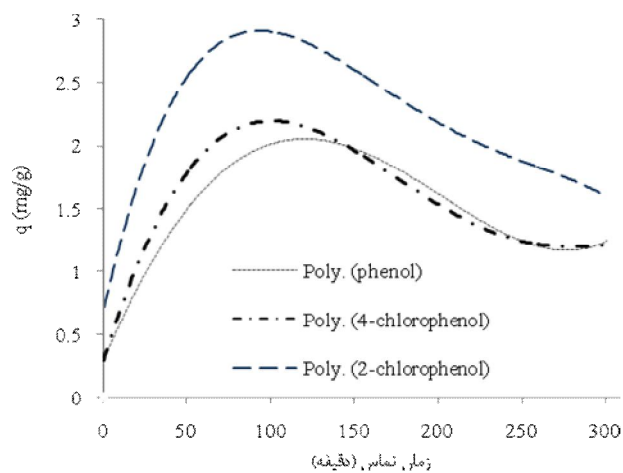
مدل فروندلیچ

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad [22]$$

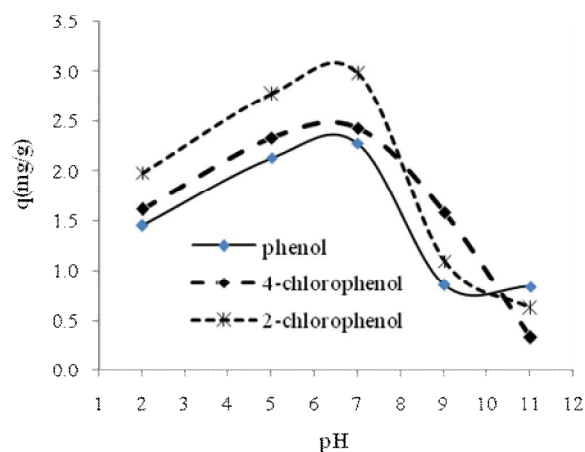
مدل لانگمویر

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_{eq}}{Q^0} \quad [23]$$

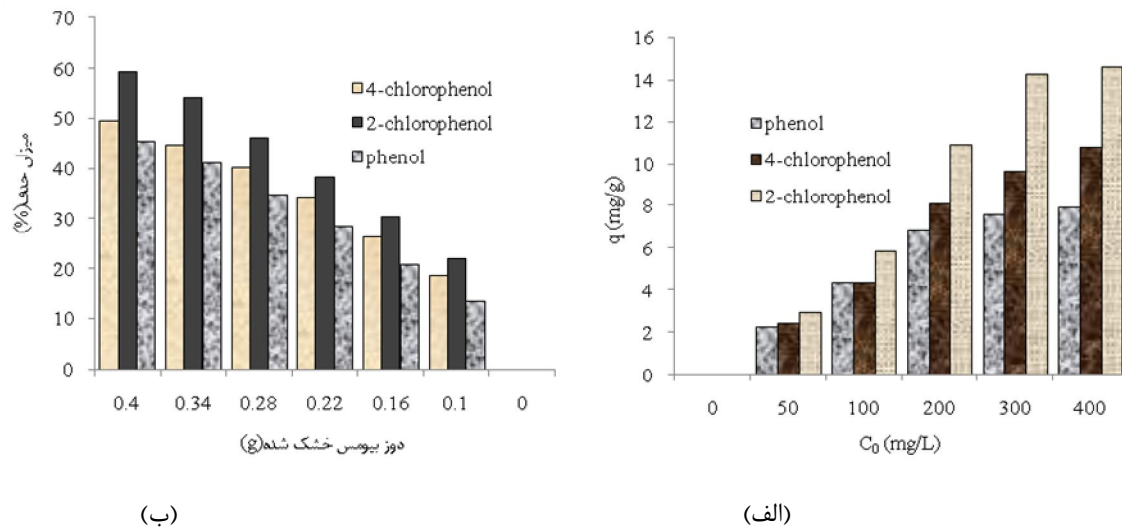
درمدل فروندلیچ  $K_f$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب سطحی است. اگر  $1/n = 0$  باشد فرایند جذب برگشت ناپذیر،  $1 < 1/n < 0$  مطلوب و اگر  $1/n > 1$  نامطلوب است. در مدل لانگمویر  $Q^0$  و  $b$  پارامترهای



شکل ۱: نیر زمان های مختلف تماس روی میزان ظرفیت جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط سیتوسیرا ایندیکا (pH اولیه ۵،  $C_0=۵۰$  mg/L)



شکل ۲: تاثیر pH های مختلف محلول بر ظرفیت جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی سیتوسیرا ایندیکا



شکل ۳: (الف) تاثیر غلظت های مختلف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی جذب بیومس جلبکی

نشان داد که با افزایش دوز جاذب، میزان راندمان جذب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می یابد. نتایج برحسب میلی گرم ترکیبات انتخابی بر گرم از هر جاذب در دوزهای مختلف بیومس خشک شده بدست آمد. بررسی های تعادل جذب و مکانیسم های موثر بر آن حاکی از آن بود که فرایند جذب فنل از ایزوترم لانگمویر و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند. این نتیجه گیری بر اساس ضریب همبستگی معادله هر کدام از ایزوترم ها بدست آمده است. ثابت های ایزوترم در جدول ۱ ارائه شده است. مطالعات سینتیکی نیز آشکار نمود که مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره ای همبستگی بهتری برای جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی بیومس جلبکی فراهم می آورد.

نتایج بررسی تاثیر غلظت اولیه هریک از ترکیبات فنلی نشان داد که افزایش غلظت این ترکیبات منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آنها می گردد. با افزایش غلظت ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس بتدریج ثابت می شود. همچنین مشاهده شد هر گونه افزایش در غلظت اولیه ترکیبات فنلی منجر به افزایش میزان باقیمانده ترکیبات در محلول می گردد. نمودار مربوط به اثر غلظت های اولیه هرکدام از ترکیبات فنلی در شکل ۳، (الف) آمده است:

اطلاعات جذب برای جذب روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا در دوزهای مختلف از این نوع بیوجاذب و در مقادیر بهینه زمان (۱۲۰ دقیقه)، pH بهینه شده (pH=۷) و غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر ترکیبات فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل تعیین گردید. آزمایشات

جدول ۱: انطباق داده های تعادلی با مدل های لانگمویر و فروندلیچ

بیومس سیتوسیرا ایندیکا									
مدل لانگمویر					مدل فروندلیچ				جذب شونده
NSD	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	b (l/mg)	Q° (mg/g)	NSD	R <sup>2</sup>	n	k <sub>f</sub>	
۱/۴۹۸	۰/۹۸۳۹	۰/۲۷۸۷	۰/۰۵۱۷	۳/۹۵۴۱	۱/۵۹۲	۰/۹۴۱۵	۲/۷۵۰۲	۰/۶۹۷۴	فنل
۹۱/۶۳	۰/۹۲۰۴	۰/۵۰۳۷	۰/۰۱۹۷	۹/۷۸۴	۲/۰۷	۰/۹۸۰۶	۱/۶۰۲۳	۰/۴۳۳۴	۲-کلروفنل
۲/۳۲	۰/۰۵۴۶	۰/۷۶۶۲	۰/۰۰۶۱	۱۸/۳۱	۱/۸۸۴	۰/۹۸۴۶	۱/۲۰۱۴	۰/۱۶۸۸	۴-کلروفنل

جدول ۲: مقادیر و ثابتهای مدل‌های سینتیک برای ترکیبات فنلی روی جلبک سیتوسیرا ایندیکا

جذب شونده	مدل شبه درجه اول			
	NSD	K <sub>1</sub>	q <sub>t</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
فنل	۸۲/۳۱	۰/۰۰۳۶	۱/۲۴۷	۰/۳۷۷۸
۲-کلروفنل	۱۰۴/۶۴	۰/۰۰۰۴	۰/۵۹۲۴	۰/۰۰۴۵
۴-کلروفنل	۹۱/۲۴	۰/۰۰۰۲	۱/۲۰۲۱	۰/۱۴۶۴
جذب شونده	مدل شبه درجه دوم			
	NSD	K <sub>2</sub>	q <sub>t</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
فنل	۲۰/۹۵	۰/۱۲۸۴	۱/۳۳۴۷	۰/۹۵۵۸
۲-کلروفنل	۴۶/۹۴	۰/۰۴۰۱	۱/۷۰۷۰	۰/۹۵۱۲
۴-کلروفنل	۳۶/۵۶	۰/۰۶۷۶	۱/۲۸۰۴	۰/۹۶۰۶
جذب شونده	مدل نفوذ درون ذره ای			
	NSD	C	K <sub>p</sub>	R <sup>2</sup>
فنل	۲۸/۰۲	۰/۹۵۲۸	۰/۰۴۱۹	۰/۲۶۰۲
۲-کلروفنل	۷۵/۰۲	۲/۰۶۹	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۲۸
۴-کلروفنل	۹۵/۳۴	۱/۲۲۵	۰/۰۲۴۹	۰/۰۸۳

## بحث

اطلاعات جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل نشان داد که میزان جذب با زمان متغیر است، و همانطور که در بخش نتایج گفته شد ظرفیت جذب هر سه ترکیب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا با افزایش زمان افزایش یافته و حداکثر میزان جذب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد و بعد این مدت مقدار ظرفیت جذب نزولی بوده و عمل واجذب در مورد هر سه ترکیب اتفاق افتاد. بنابراین این زمان برای

دستیابی به حداکثر حذف فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از محلول آبی بروی جلبک قهوه ای انتخابی کافی است. علت جذب توسط این جلبکها خصوصیت دیواره سلولی آن است که دارای اسید آلژینیک<sup>۱</sup> و فوکویدان<sup>۲</sup> است که به طور عمده مسئول چیلته کردن مواد آلی و فلزات سنگین می باشد [۹]. حذف این ترکیبات بر روی جلبک قهوه ای مذکور نشان داد که حذف ۲-کلروفنل < ۴-کلروفنل < فنل

- 1 -Alginic acid
- 2- Fucuidan acid

است. pH با تاثیر بر سطح سلول ها بر مکانیسم بیوجذب اثر گذار بوده و منعکس کننده واکنش های فیزیکی-شیمیایی گونه در محلول و مکانهای جذبی سلولهاست. گونه های مختلف جلبک ممکن است pH های بهینه متفاوتی داشته و pH بهینه همچنین بیوجذب یک پارامتر وابسته ی ارگانوسی است زیرا مکانهای جذب متفاوت دارای میکروارگانیسمهای متفاوتی نیز هستند [۳۰]. در pH های پایین شارژ کلی سطح روی سلول ها مثبت بوده و واکنش یونهای فنلی و دیگر یونها به سلولهای سطح غالباً در ماهیتش به صورت الکترواستاتیک است [۳۱].

۳۲. سانجی<sup>۳</sup> و همکاران [۱]، در جذب فنل و ۰-کلروفنل روی یک جاذب طبیعی نشان دادند که بیشترین ظرفیت جذب و راندمان در pH خنثی (۷) بوده و افزایش در مقدار pH سبب کاهش قابل توجهی شده که آن را به تشکیل آنیون های فنله شده نسبت دادند.

مطالعات زیادی نشان داده اند که pH مهمترین فاکتوری است که بر ظرفیت بیوجذب اثر می گذارد. تاثیر pH اغلب با توجه به نوع جذب شونده و گروه های عامل روی بیوجذب تعیین می شود [۳۳]. و به نظر می رسد تغییرات pH از طریق تاثیر  $pH_{zpc}$  سطح جاذب بر کارایی جذب رنگ را تحت تاثیر قرار داده است [۳۴]. غلظت اولیه ترکیبات فنلی یک نیروی محرکه مهمی برای غلبه بر محدودیتهای انتقال جرم فنل ها بین فاز جامد و مایع فراهم می کند. بنابراین غلظت های بالاتر فنل ها فرایند جذب را بهبود می بخشند [۲۷]. نتایج نشان داد که افزایش غلظت هر کدام از ترکیبات فنلی منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آنها می گردد، که به دلیل این حقیقت است که در غلظت های کم ماده فنلی مکانهای جذب راحت تر کدام از این ترکیبات را جذب کرده و اما در غلظت های بالاتر یونهای فنل و کلروفنل ها الزامی بایستی به مکانهای جذب درونی تر نفوذ کنند [۳۵، ۱۷]. همچنین مشاهده شد هر گونه افزایش در غلظت اولیه ترکیبات فنلی منجر به افزایش میزان باقیمانده ترکیبات در محلول می گردد. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش بار سطحی (مواد جذب شونده) روی جاذب، مکانهای جذب سطوح بالایی<sup>۵</sup> روی جاذب اشباع شده، و راندمان حذف ماده جاذب به سرعت کاهش می یابد [۳۶].

بود. این ترتیب به نظر می رسد به دلیل میزان حلالیت آنها در آب و ضریب جزء آب-اوکتانول ( $K_{ow}$ ) آنها باشد [۲۶]. در بین ترکیبات فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل، فنل دارای بیشترین حلالیت و کمترین  $K_{ow}$  است. ترتیب حلالیت این ترکیبات به صورت فنل << ۴-کلروفنل < ۲-کلروفنل و ترتیب  $K_{ow}$  به صورت ۴-کلروفنل < ۲-کلروفنل < فنل است [۲۶]. طبق مقادیر بدست آمده در نتایج مشخص است که ترتیب ظرفیت جذب با میزان حلالیت و  $K_{ow}$  تناسب خوبی دارد. در مطالعه ای که Han-Qing Yu و Juan Wu در مورد بیوجذب فنل و کلروفنل ها انجام دادند، نشان دادند که ظرفیت جذب با افزایش زمان افزایش یافته و فرایند جذب سریع انجام شده و ترتیب مقادیر به صورت ۲،۴-DCP << 4-CP < 2-CP << فنل بود [۲۶]. آنها نتیجه گرفتند که چنین رفتاری به دلیل میزان حلالیت آنها در آب و ضریب جزء آب-اوکتانول ( $K_{ow}$ ) آنها می باشد [۲۶]. گالبی دارسون<sup>۱</sup> و همکاران [۲۷] بستامین از کایا<sup>۲</sup> [۲۸] نیز در جذب فنل روی جاذب مشاهده کردند که فرایند جذب با زمان به طور خطی افزایش یافته و در زمان ۲ ساعت به تعادل می رسد.

pH مهمترین پارامتری است که بر پروسه جذب تاثیر گذار است [۲۷]. pH بر درجه یونیزاسیون و تخصیص آلاینده های مختلف تاثیر گذاشته که منجر به تغییر در سینتیک واکنش و ویژگی های تعادل فرایند جذب می گردد. فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به صورت اسید ضعیفی عمل می کنند و میزان فروپاشی آنها در محلول بستگی به pH دارد. در محلول های اسیدی شکل مولکولی ترکیبات فنلی غالب بوده اما در محیطهای قلیایی شکل یونی این ترکیبات گونه ی غالب خواهند بود [۲۹]. نتایج بررسی pH بر ظرفیت جذب ترکیبات فنلی بر روی جلبک قهوه ای نشان داد که بیشترین میزان حذف و ظرفیت جذب در pH خنثی (pH=۷) بوده و در مقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار ظرفیت جذب کاهش می یابد و مشخص شد که میزان کاهش ظرفیت جذب با افزایش pH از مقدار خنثی بیشتر از میزان آن در محدوده اسیدی

3- Sanjay

4- pH of Zero Point Charge

5-Macro pores

1 - Gulbeyi Dursun

2 - Bestamin Ozkaya

اطلاعات تجربی و برآوردهای ظرفیت جذب مدل تایید شد (جدول ۲). NSD کمتر بیانگر برآورد دقیقتر  $q_t$  است. NSD را می توان به وسیله معادله زیر تعیین نمود [۲۱]:

$$NSD(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N \left[ \frac{q_{i,exp} - q_{i,cal}}{q_{i,exp}} \right]^2}$$

که  $q_{i,cal}$  و  $q_{i,exp}$  به ترتیب ظرفیت های تجربی و برآورد شده از مدل می باشند و N بیانگر تعداد آزمایشات است. مقادیر NSD ایزوترم های استفاده شده در جدول ۱ داده شده است. همانطور که مشخص است مقدار NSD در مورد فنل در ایزوترم لانگمویر کمتر از فروندلیچ بوده و در مورد ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل مقدار آن کمتر از NSD لانگمویر است که درستی نتایج ما را نشان می دهد.

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول  $k_1$  و مقدار  $q_{i,cal}$  از رسم  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل t محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. در این مدل، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) تقریباً بسیار پایین بوده که نشان دهنده همبستگی کم آن است. بعلاوه  $q_{i,cal}$  تعیین شده از مدل، تطابق خوبی با مقدار  $q_{i,exp}$  ندارد. بنابراین جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل با مدل سینیتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. همانطور که از جدول ۲ مشخص است مقدار C حاصل از معادله نفوذ درون ذره ای صفر نبود و ضریب همبستگی آن نیز پایین است. به این ترتیب مدل نفوذ درون ذره ای فاکتور کنترلی در تعیین سینیتیک فرایند نمی باشد. ضریب سینیتیک شبه درجه دوم  $k_2$  و مقدار  $q_{i,cal}$  از مدل تعیین، و نتایج آن در جدول ۲ داده شده است. مقدار ضریب همبستگی در این مدل بسیار بالا بوده و مقدار  $q_{i,cal}$  نزدیک به  $q_{i,exp}$  است. از سوی دیگر ترسیم نمودار خطی  $1/t$  در مقابل  $1/q_{eq}$  همبستگی مناسبی را برای جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل هم بروی بیومس نشان داد. بنابراین سینیتیک شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره ای همبستگی خوبی برای جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی بیومس جلبکی نشان داد. پیروی فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان می دهد که در فرایند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ای ادامه

اکسو [۳۰] و همکاران در مطالعه خود مشاهده کردند که افزایش غلظت از ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از هر یک از مواد فنل و کروم سبب کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آنها می گردد.

اطلاعات جذب برای جذب فنل ها روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا نشان داد که با افزایش دوز جاذب، میزان راندمان جذب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می یابد. نتایج بر حسب میلی گرم ترکیبات انتخابی بر گرم از هر جاذب در دوزهای مختلف بیومس خشک شده بدست آمد. در میزان جاذب ۰/۱ گرم میزان حذف بسیار پایین بوده، و تعادل سریع تر حاصل شد. در دوز های کمتر مکانهای جذب کمتر بوده که سبب جذب کمتر می شود [۳۷]. همچنین بیشترین مقدار جذب در مقدار جاذب ۰/۴ گرم، به دست آمد. نتایج مشابهی که در مطالعات کرمانی<sup>۲</sup> و همکاران [۳۵] و بایراموگولو<sup>۳</sup> [۱۷] بدست آمد درستی این ادعا را نشان می دهد.

اطلاعات تعادلی بدست آمده از جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی سیستوسیرا ایندیکا نشان میدهد که فرایند جذب فنل با مدل لانگمویر و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل با مدل فروندلیچ تناسب دارد. مقدار ثابت لانگمویر  $q_{max}$  و b حاصل از معادله نمودار  $C_e/q_{eq}$  در مقابل  $C_e$  و مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) آن نیز بدست آمد (جدول ۱). مقدار  $R_L$  در گستره بین ۰ تا ۱ است که نمایانگر جذب مطلوب فنل روی جلبک است. افزایش غلظت در مقدار  $C_0$  نشان داد که جلبک سیستوسیرا ایندیکا بیوجاذب مناسبی برای جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از محلولهای آبی بودند. مقدار ضریب فروندلیچ  $k_f$  و n از نمودار خطی  $\log q_{eq}$  در مقابل  $\log C_{eq}$  به همراه ضریب همبستگی آن ها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ n نزدیک به مقدار واحد است که نشان می دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است.

همچنین میزان صحت موارد مذکور در مورد مدل های ایزوترم جذب فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بوسیله فاکتور "انحراف از معیار نرمال شده (NSD)" بین

- 1 - Aksu
- 2 -Kermani
- 3 - Bayramoglu
- 4- normalized standard deviation

جذب افزایش یافت. در رابطه با تاثیر دوز جاذب نیز همانطور که انتظار می رفت، با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش یافت. در مطالعات سینتیک نتایج آزمایش برای هر سه ترکیب فنلی از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی کردند. در مطالعات تعادل، جذب فنل روی جلبک قهوه ای با مدل لانگمویر و دو ترکیب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به خوبی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند که نشان دهنده توزیع یکنواخت و چند لایه ای مکانهای فعال روی بیومس است. با توجه به موارد مذکور پیشنهاد می شود با تعیین شرایط بهینه در پساب صنایع می توان از این جاذب به عنوان جایگزینی برای جاذب های غیر بومی و گران قیمت نظیر کربن فعال استفاده نمود.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی تحت عنوان " بررسی مقایسه ای کارایی فرایندهای بیوجذب و جذب سطحی در حذف ترکیبات فنلی از محلول های آبی " مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۸۹ به کد ۸۹/۰۴/۲۷/۱۲۵۳۲ می باشد، که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

#### References

- Sanjay P, Kamble PAM, Amit K, Bansiwai, Sadhana S, Rayalu, Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves, Chem. Eng. J. 2008;138:73-83.
- Lazo-Cannata JC, Nieto-Márquez A, Jacoby A, Paredes-Doig AL, Romero A, Sun-Kou MR, " et al", Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength, Sep. Purif. Technol. 2011;80(2):217-24.
- Siva Kumar N, Woo H-S, Min K, Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark, Colloid Surfaces B, 2012;94(0):125-32.
- V.C. Srivastava MMS, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects 2006;272:89-104.
- Gholizadeh A, Gholami M, Kermani M, Farzadkia M, Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies.

می یابد [۲۱، ۳۸]. علاوه بر این مقدار NSD حاصل از مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم در جدول ۲ داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، مقدار NSD در مدل شبه درجه دوم کمتر از مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره ای است که نشان دهنده این موضوع است که مدل شبه درجه دوم تناسب بهتری با داده های تجربی دارد.

#### نتیجه گیری

فرایند جذب آلاینده های فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بروی جلبک قهوه ای سیستم سیرا ایندیکا به سرعت انجام شده بگونه ای که در مورد هر سه ترکیب انتخابی فرایند جذب در مدت زمان در ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید اما بعد از این مدت عمل واجذب صورت گرفته و ظرفیت جذب کاهش یافت. فنل بر روی بیومس جلبک نسبت به ۴-کلروفنل و ۲-کلروفنل حذف کمتری نشان داده و بیشترین حذف را ۲-کلروفنل نشان داد. راندمان حذف برای هر سه واکنشگر بر روی بیومس جلبکی در  $pH=7$  حداکثر بوده، و برای  $pH$  های کمتر و بیشتر از آن راندمان حذف کاهش می یابد. نتایج تغییرات غلظت بر میزان حذف نشان داد که با افزایش غلظت فنل، ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل میزان حذف آنها کاهش می یابد اما ظرفیت

- journal of health and environment 1390;5(1):107-120.
- Riser RE, Bioremediation of petroleum contaminated sites, C. K. Smoley, CRC Press, Inc. USA; 1992.
  - Edwards JD, Industrial wastewater treatment, a guidebook, Lewis publication, 2000 corporate BLVD NW, BOCA RATON, FL 33431(USA) 1995.
  - Bina B, Kermani M, Mohavahedian M, Khazaei Z, Biosorption and Recovery of Copper and Zinc from Aqueous solutions by non living biomasses of marine algae of *Sargassum* sp. Pak. J. Biol. Sci. 2006;9(8):1525-30.
  - Holan ZR, Volesky B, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, Biotechnol, Bioeng 1994;43(11):1001-9.
  - Greene B, Darnall DW, Microbial oxygenic photoautotrophs (cyanobacteria and algae) for metal-ion binding, McGraw-Hill Publishing: New York 1990; p. 277-302.
  - Basha S, Murthy ZVP, Jha B, Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified

- seaweed," *Cystoseira indica*", Chem. Eng. J. 2008; 137(3): 480-488.
12. Dabbagh R, Ebrahimi M, Aflaki F, Ghafourian H, Sahafipour MH, Biosorption of stable cesium by chemically modified biomass of *Sargassum glaucescens* and *Cystoseira indica* in a continuous flow system. J. Hazard. Mater. 2008;159(2-3):354-7.
13. Gupta R, Ahuja P, Khan S, Saxena RK, Mohapatra H, Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. curr. sci.- bangalore 2000;78(8):967-73.
14. Volesky B, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy 2001;59(2-3):203-16.
15. Volesky B, Holan ZR, Biosorption of heavy metals, Biotechnol, Progress 1995;11(3):235-50.
16. Rubin E, Rodriguez P, Herrero R, Sastre de Vicente ME, Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*, J. Chem. Technol. Biotechnol 2006;81(7):1093-9.
17. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY, Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. Bioresource technol 2009;100(10):2685-91.
18. Wu J, Yu HQ. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions, Bioresource technol 2007;98(2):253-9.
19. Olgun A, Atar N, Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste, J. hazard. mater 2009;161(1):148-56.
20. Nandi BK, Goswami A, Purkait MK, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, J. hazard. mater 2009;161(1):387-95.
21. Behnamfard A, Salarirad MM, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, J. hazard. mater 2009;170(1):127-33[Persian]
22. Sari A, Tuzen M, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass, J. hazard. mater. 2009;171(1-3):973-9.
23. Khorramfar S, Mahmoodi N, Arami M, Gharanjig K, Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Adsorption isotherm and kinetics study, J. Color Sci. Technol. 2009;3:81-8[Persian]
24. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads, J. hazard. mater. 2009;162(1):482-9.
25. Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash, ARPN J Eng Appl Sci 2007;2(2):11-7.
26. Wu J, Yu HQ, Biosorption of phenol and chlorophenols from aqueous solutions by fungal mycelia, Process Biochem 2006;41(1):44-9.
27. Gulbeyi Dursun HC, Arzu Y. Dursun. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. J. hazard. mater. 2005;125(1):175-82.
28. Ozkaya B, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, Journal of Hazardous Materials 2006;B129:158-63.
29. Siva Kumar N, Venkata Subbaiah M, Subba Reddy A, Krishnaiah A, Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads, J. Chem. Technol. Biotechnol 2009;84(7):972-81.
30. Aksu Z, Akpınar D, Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge, Biochem. Eng. J. 2001;7:183-93.
31. Aksu Z, Yener J, The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: comparison with granular activated carbon. J. Environ. Sci. Health — Part A 1999;34(9):1777-96.
32. Kennedy KJL J, Mohn W. W, Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge, Water Research 1992;26(8):1085-92.
33. Lawrence K, Wang Y-TH, Nazih K, Shamma, Advanced Physicochemical Treatment Technologies, Totowa, New Jersey: Humana Press Inc.; 2008.
34. Ghaneian MT, Ghanizadeh G, Gholami M, Ghaderinasab F, Application of Eggshell as a Natural Sorbent for the Removal of Reactive Red 123 Dye from Synthetic Textile Wastewater, Tabibe shargh, 2009;11(4):25-34[Persian]
35. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z, Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon, Pak. J. Biol. Sci. 2006;9:1905-10[Persian]
36. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O, Adsorption of phenol by bentonite, Environ, pollut 2000;107(3):391-8.
37. Mahvi AH, Maleki A, Eslami A, Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems, Amer. J. Appl. Sci. 2004;1(4):321-6[Persian]
38. Khambhaty YM, K. Basha S, Kinetics equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, Chem. Eng. J. 2009;145:489-95.

Original Article

## Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*

Gholizadeh A<sup>1</sup>, gholami M<sup>2</sup>, kermani M<sup>\*3</sup>, farzadkia M<sup>2</sup>, kakavandi B<sup>4</sup>, Rastegar A<sup>5</sup>, poureshgh Y<sup>4</sup>

<sup>1</sup> faculty of health school, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor of Environmental Health, Health School, Tehran University of Medical Sciences

<sup>3</sup> School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> Ms.c of environmental health engineering, Tehran University of Medical Sciences.

<sup>5</sup> faculty of health school, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

**\*Corresponding Author:**  
Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran  
Email:  
majidkermani@yahoo.com

---

### Abstract

**Background & Objectives:** The contamination of water by organic pollutant viz. phenolic compounds is a worldwide environmental problem due to their highly toxic nature. Biosorption has been attracted as a new technique to remove these contaminants from water and wastewater. The purpose of this study was to introduce an indigenous and inexpensive adsorbent, brown algae, for removal of phenolic compounds

**Material & Methods:** Phenol, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol adsorption on *Cystoseira indica* has been investigated using HPLC, High Performance Liquid Chromatography. Pre-treatment, protonation and chemical cross-linking with CaCl<sub>2</sub>, have been done in order to improve the stability as well as the adsorption capacity of the algal biomass. The effect of various parameters like adsorbent dose, pH, contact time and initial phenolic concentration were studied for their optimization. The equilibrium binding has been described in terms of Langmuir or Freundlich isotherms and kinetic models.

**Results:** Data indicated that biosorption process was equilibrated for 2 hours and then desorption surpassed absorption process. Phenol showed lower elimination rate than 4-chlorophenol and 2-chlorophenol and 2-chlorophenol had most elimination. The rate of adsorption of phenol, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol were found to be maximum at neutral pH. Equilibrium adsorption data for phenol, 2-chlorophenol and 4-chlorophenol were fitted by using Langmuir, Freundlich and Freundlich adsorption isotherms model respectively. Also it has been found that adsorption kinetics can be described according to the Pseudo-second order model, from which the R<sup>2</sup> and the normalized standard deviation (NSD), were determined.

**Conclusion:** The results showed reasonable adsorption capacity of *Cystoseira indica* brown algae and can be used as a native alternative to phenolic compounds removal from aqueous environments.

**Key Words:** Brown algae, Phenolic Compounds, Sorption, Isotherms, Kinetics

---

Submitted: 1 Sep 2012

Revised: 27 Oct 2012

Accepted: 27 Nov 2012