

مطالعه سینتیک جذب فنل توسط زائدات پوست تخم مرغ در یک سیستم بسته

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۲/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۱۷

چکیده

چکیده

زمینه و هدف: فنل یکی از آلاینده‌های خطرناک در پساب‌های صنعتی می‌باشد. این آلاینده به شدت برای انسان و محیط زیست سمی می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی توانایی جذب فنل از محیط‌های آبی توسط زائدات پوست تخم مرغ تحت شرایط آزمایشگاهی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: پوسته‌های تخم مرغ در دمای 70°C به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک و سپس خرد شدند. مشخصات سطحی و اطلاعات کمی و کیفی عناصر وجود در پوست تخم مرغ توسط SEM و XRF مورد بررسی قرار گرفت. سپس داده‌های جذب توسط ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگمیر و همچنین کیتیک‌های جذب مورد بررسی قرار گرفتند و از نرم‌افزار Excel برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده گردید.

یافته‌ها: بیشترین میزان جذب فنل در $\text{pH}=9$ دقیقه اول و در $\text{pH}=6$ اتفاق افتاد. بررسی تأثیر دما نشان داد که با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب آلاینده مطالعه شده منطبق بر ایزوترم فروندلیخ ($R^2=0.996$) بود. همچنین مطابق نتایج سینتیک‌های حذف فنل بخوبی از هر دو مدل سینتیک نوع اول و نوع دوم تبعیت کرد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاضر بطور آشکار نشان داد که پوست تخم مرغ یک ماده بالقوه مؤثر بوده که می‌تواند برای حذف فنل از محیط‌های آبی و پساب‌های صنعتی استفاده شود.

کلمات کلیدی: سینتیک، پوست تخم مرغ، فنل، ایزوترم

همستی دارائی^۱ و فاطمه دارائی^۲

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
^۲ کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، وزارت جهاد کشاورزی، سازمان مرکزی تعامل رومتایی ایران.

*نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
۰۲۶-۳۴۶۴۴۳۲۹
E-mail: hasti.daraei@yahoo.com

مقدمه

نگرانی عده محسوب می‌شود. فنل می‌تواند بر روی سیستم اعصاب مرکزی تاثیر بگذارد و باعث به خطر افتادن زندگی و در نهایت مرگ شود. ترکیبات فنلی در حضور کلر در آب تشکیل کمپلکس‌هایی با طعم و بوی قابل اعتراض می‌دهد. این عمل جانشینی با کلر نه تنها باعث افزایش طعم و بو می‌گردد بلکه اثرات سمی نیز دارد.^۱ با توجه به اهمیتی که فنل روی سلامت انسان دارد، استاندارد سختگیرانه برای آن وضع شده است. سازمان جهانی بهداشت غلط فنل در منابع آب ورودی به تصفیه خانه آب برای استفاده جوامع انسانی کمتر از ۲ میکروگرم در لیتر اعلام کرده، سازمان حفاظت زیست امریکا میزان مجاز فنل در منابع آب جوامع انسانی و آب مورد استفاده برای پرورش ماهی را به ترتیب mg/L

فنل و مشتقات آن از مهمترین مواد آلاینده هستند که موجب سمی شدن منابع آب می‌گردند. فنل از ترکیبات معمول در فاضلاب صنایعی همچون تصفیه نفت و پتروشیمی، تولید آفتکش‌ها، صنایع رنگی، تولید مواد شیمیایی آلی، تهیه پلاستیک و رزین، سموم دفع آفات، داروسازی و غیره است.^۲ این آلاینده آلی از نوع ترکیبات پیمار پایداری هستند که به مقدار فراوان در پساب صنایع وجود دارند. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) فنل را به عنوان یک ماده آلوده کننده در فهرست آلاینده اولویت دار قرار داده است.^۳ حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل سمیت و تهدیدی که برای زندگی انسان، حیوان و محیط ایجاد می‌کند یک

کربنات کلسیم بوده که به راحتی می‌تواند با انجام واکنش تبادل یونی، آلاینده‌ها را از محیط‌های آبی حذف نماید.^{۱۳} علاوه بر این استفاده از این ماده زائد به عنوان ماده جاذب می‌تواند به عنوان یک روش اقتصادی و در دسترس مدنظر باشد. لذا تحقیق حاضر با هدف بررسی امکان کاربرد پوست تخم مرغ به عنوان یک جاذب برای حذف آلاینده آلی همچون فنل و مقایسه عملکرد و راندمان آن با سایر جاذب‌های زیستی و مواد زائد انجام شد. همچنانی جذب توسط اینگونه مواد به عنوان یک گزینه در مقایسه با سایر روش‌های متناول که معمولاً پرهزینه نیز می‌باشند، اقتصادی به نظر می‌رسد.

روش کار

آماده سازی جاذب

جادب مورد بررسی در این تحقیق پوست تخم مرغ می‌باشد. برای تهیه جاذب مورد استفاده، ابتدا اقدام به جمع‌آوری پوست‌های تخم مرغ دور ریخته شده از کارگاه‌های شیرینی‌پزی در سطح شهر کرج گردید. سپس پوست تخم مرغ جهت تمیزسازی و جلوگیری از فساد چندین بار با آب شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند. در مرحله بعد پوستهای عاری از آلدگی به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C در آون خشک شدند. در نهایت جاذب به دست آمده با استفاده از دستگاه خردکن، آسیاب شده و پودر به دست آمده جهت تعیین اندازه از الکهای $2\text{, }0/6\text{, }0/3$ و $0/6$ میلی‌متر عبور داده شده و در نهایت جاذبی با اندازه 20 mm بدست آمد. در نهایت جاذب به دست آمده تا زمان انجام آزمایشات در دیسیکاتور نگهداری شدند. پس از آماده سازی جاذب به منظور تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب از میکروسکوپ الکترونی با مدل XRF-1500 JEOL/JSM6300 و فلورسانس اشعه ایکس با مدل Shimadzu, Japan استفاده شد.

آزمایشات جذب

آزمایشات جذب در شرایط بسته انجام شدند. برای این منظور ابتدا یک محلول استوک از فنل با غلظت 1000 mg/L تهیه گردید. پوست تخمرغ‌های خشک شده در مقادیر گوناگون و غلاظت‌های مختلفی از فنل به بطری‌های 250 ml لیتری اضافه شد. از یک

$2/6\text{ mg/L}$ و در فاضلاب را کمتر از 1 mg/L بیان کرده است. آرائنس حفاظت محیط زیست امریکا غلظت فنل در فاضلاب را کمتر از 1 mg/L بیان کرده است.^۴ ترکیبات فنلی در فاضلاب خانگی، صنعتی، آب‌های سطحی و حتی آشامیدن ممکن است یافته شوند. این مواد علاوه بر خطرات بهداشتی، بدليل ایجاد بو و طعم حائز اهمیت می‌باشند.^۵ این آلاینده‌ها از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و تحت عنوان یک ماده شیمیائی سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی، افزایش سرفه، خس خس سینه و مشکلات تنفسی می‌شود. تماس طولانی مدت با آن سبب سردرد، خستگی، بی قراری، اثر بر کبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغما و در نهایت مرگ می‌شود.^{۶, ۷} با توجه به دلایل ذکر شده بر سمتی بالای فنل، باید از روش‌های مناسب جهت حذف این آلاینده‌ها قبل از تخلیه به محیط استفاده نمود. سوزانیدن، رهاسازی در هوا، جذب سطحی، اکسیداسیون تر، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی پیشرفت مهتم ترین روش‌های تصفیه ترکیبات آلی از جمله فنل است که هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند.^{۸, ۹} مشکلاتی مانند هزینه بالا، در دسترس نبودن، هزینه احیاء محققان را بر آن داشته تا در پی استفاده از مواد جاذب جدید و دوستدار محیط زیست باشند.^{۱۰} در طی دو دهه اخیر تحقیقات زیادی در ارتباط با جذب مواد آلی با قابلیت تجزیه‌پذیری پایین صورت گرفته است. هدف اصلی این تحقیقات، تشخیص یک ماده جاذب مؤثر و ارزان قیمت جهت حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی است.^{۱۱} به طوری که در طی سالیان گذشته جهت حذف آلاینده‌های خطناک از آب و فاضلاب بر روی کاربرد زائدات صنعتی و کشاورزی بعنوان جاذب‌های بالقوه تمرکز گردید. در این راستا تصمیم گرفته شد تا از مواد دیگری که بصورت طبیعی یافت می‌شود همچون پوست تخم مرغ به عنوان یک جاذب استفاده گردد.^{۱۲} پوست تخم مرغ یکی از زائدات اصلی کارگاه‌های شیرینی‌پزی، کارخانجات سس‌سازی و رستوران‌ها می‌باشد که می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب استفاده گردد. موفقیت در کاربرد پوست تخم مرغ در آلدگی‌زدایی از فاضلاب به ارزش این ماده تولیدی در مرغداری‌ها و صنایع غذایی افزوده است. پوست تخم مرغ یک منبع غنی از

آنالیز SEM و XRF

به منظور ارزیابی مشخصات مرفوولژی و سطحی پوسته تخم مرغ از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱، یک ساختار نامنظم با سطح متخلخل از پوسته تخم مرغ نشان داده است. مطالعات مشابه ثابت کردند که این ساختار متخلخل باعث افزایش سطح تماس و افزایش میزان جذب آلاینده به درون ذرات پوست تخم مرغ و بالا بردن توانایی جذب می‌شود.^{۱۵} از طرفی ترکیب شیمیایی پوست تخم مرغ و غشاء آن با استفاده از طیف سنج (XRF) X-ray fluorescence مورد سنجش قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوسته تخم مرغ دارای یک ترکیب معدنی بوده که بیشترین ماده متشکله آن CaCO₃ بوده و عناصر جزئی دیگری همچون S, Na, Mg, Si, Al در آن وجود دارند. این عناصر می‌توانند با یون‌های آلاینده در طی واکنش تبادل یونی تعویض شوند.

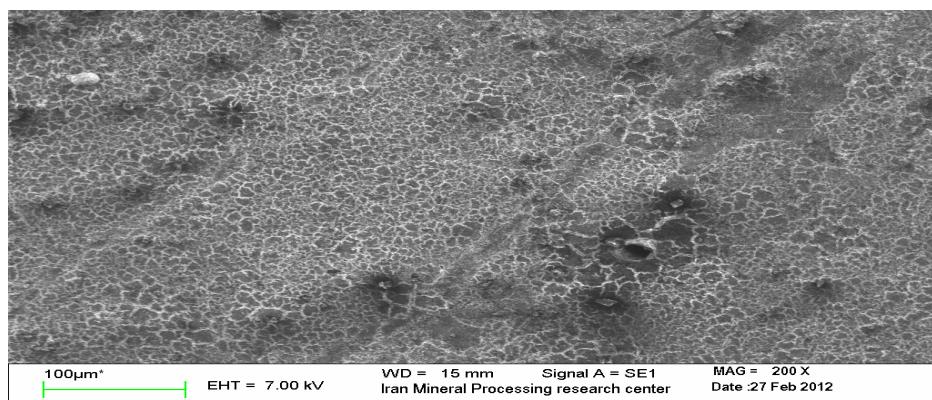
تأثیر pH و مقدار جاذب

تأثیر pH در جذب فنل با پوست تخم مرغ در رنج pH ۳ تا ۱۱ بررسی گردید. با توجه به شکل ۲، مناسب ترین pH برای حذف فنل pH=۹ می‌باشد. در شرایط اسیدی میزان جذب حداقل می‌باشد. بنابراین pH=۲ برای کلیه آزمایشات جذب انتخاب شد. همچنین تأثیر مقدار جاذب در مقادیر ۱/۵ تا ۵/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در راندمان حذف بررسی گردید. نتایج نشان داد که در صد حذف فنل با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد.

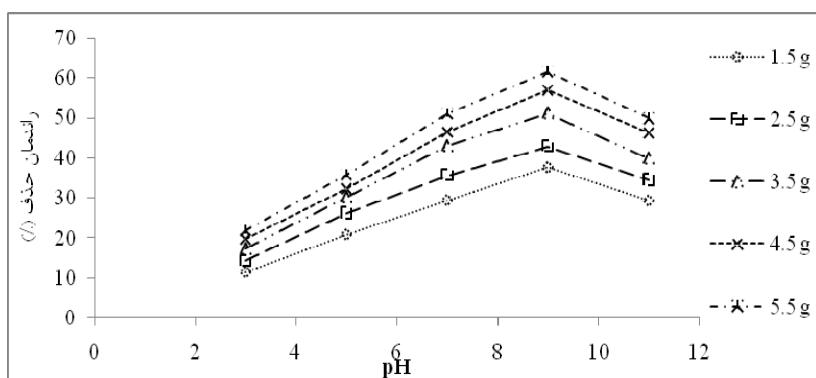
شیکر کترلگر دما برای اختلاط مناسب‌تر محلول و جاذب و همچنین کترل دما استفاده شد. بعد از بدست آمدن مقادیر بهینه، برای جداسازی جاذب از محلول از صافی واتمن ۴۲ میکرومتر استفاده شد. جهت بررسی تأثیر پارامترهای گوناگون، آزمایشات در شرایط گوناگونی از زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۳۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه)، غلظت فنل (۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم در لیتر)، pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، دما (۲۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد) و مقدار جاذب (۱/۵، ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ گرم) انجام شد. pH نمونه‌ها با استفاده از HCl و NaOH کترل گردید. در نهایت غلظت باقیمانده از فنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000 و در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایشات سه بار تکرار و میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده در تحقیق لحاظ گردید.

نتایج

نتایج مربوط به مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب در شکل ۱ آورده شده است. نتایج حاصل از آزمایشات در خصوص ارزیابی کارایی فرآیند جذب زیستی بر حذف فنل در غلظت، زمان، دما و pH های محیط آبی و مقادیر گوناگونی از جاذب توسط فرآیند فوق الذکر در شکل های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. همچنین نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم های جذب فروندلیش، لانگمیر و سینتیک فرآیند و ضرایب مربوط به آنها در شکل های ۵ و ۶ و جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی از پوسته تخم مرغ



شکل ۲. تأثیر pH و مقدار جاذب در حذف فنل توسط پوست تخم مرغ (زمان: ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر و دما ۲۵ درجه)

در دمای ۲۵°C مشاهده شد.

مدل‌های سیستیکی درجه اول و درجه دوم کاذب

به منظور طراحی فرآیند جذب و پیش بینی سرعت فرآیند جذب از مدل‌های سیستیک استفاده شد. نتایج مدل‌های سیستیک در شکل ۵ و ضرایب مربوط به آنها در جدول ۱ نشان داده شده است.

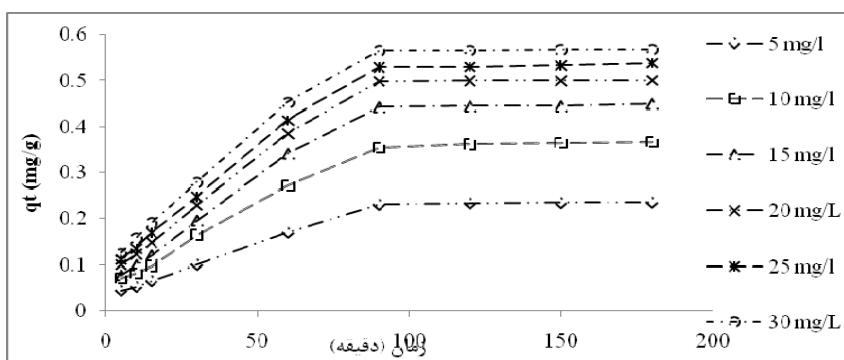
ایزوترم‌های جذب

مدل‌های مختلفی برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب وجود دارد که مهمترین آنها ایزوترم‌های جذب است. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دست‌یابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم می‌باشد.

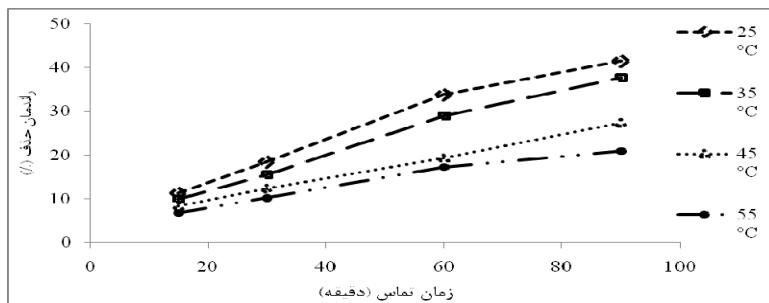
تأثیر غلظت اولیه فنل و زمان تماس: نتایج مربوط به تأثیر غلظت فنل و زمان تماس در راندمان فرآیند در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت فنل راندمان جذب کاهش یافت. بالاترین میزان حذف برای فنل در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر و در حدود ۶۹/۵۴٪ به دست آمد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان راندمان حذف بالا می‌رود. بطوری که بیشترین میزان حذف در زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد.

تأثیر دما

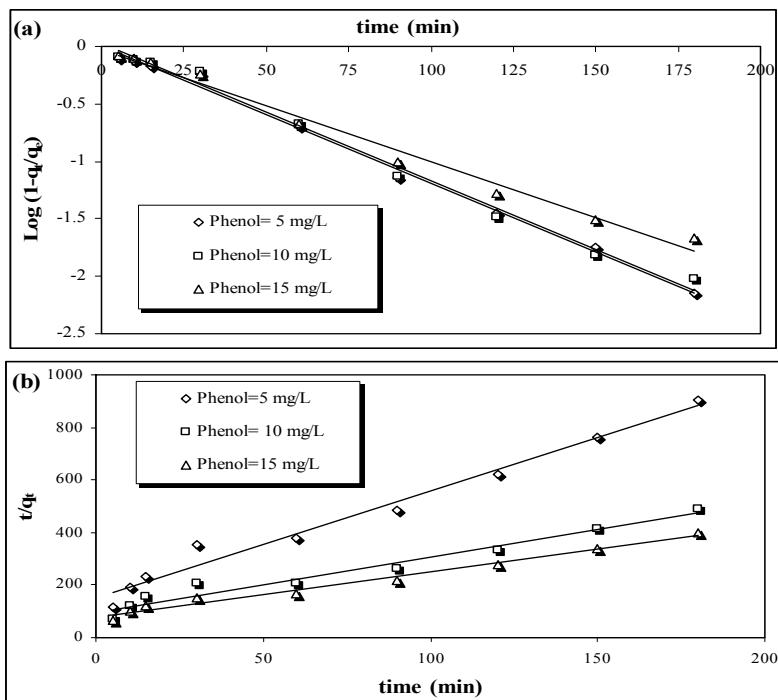
شکل ۴ تأثیر دما بر میزان راندمان جذب نشان می‌دهد. تأثیر دما در رنج بین ۲۵-۵۵°C بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما، راندمان کاهش می‌یابد بطوری که حداکثر راندمان جذب فنل



شکل ۳. تأثیر زمان تماس و غلظت فنل در حذف آن توسط پوست تخم مرغ (مقدار جاذب ۳/۵ گرم، pH ۹ و دما ۲۵ درجه)



شکل ۴. نتایج حاصل از تأثیر دمای واکنش بروی کارایی حذف فنل (مقدار جاذب ۳/۵ گرم، pH ۹ و غلظت فنل ۱۵mg/L)



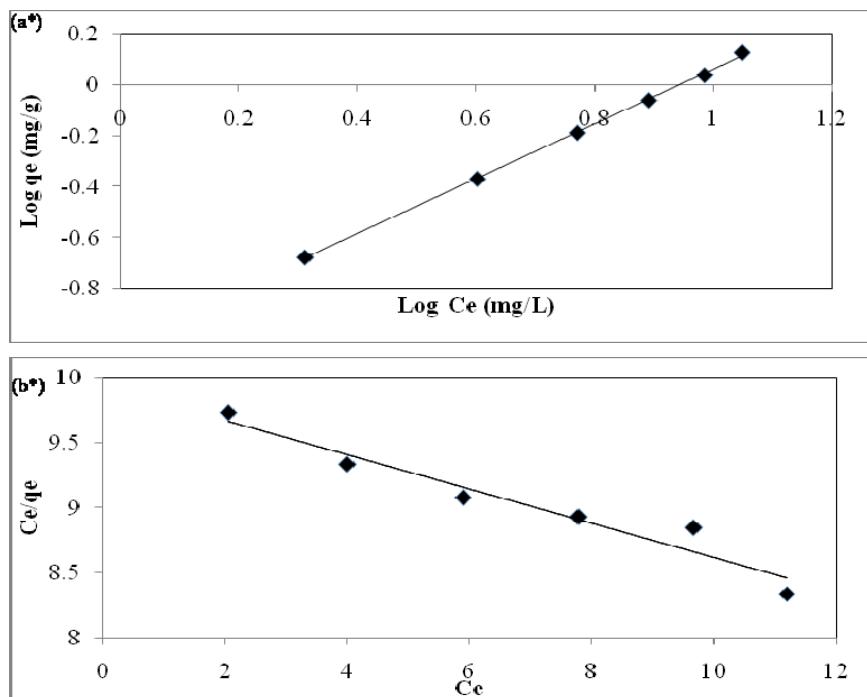
شکل ۵. سینتیک شبه درجه یک (a) و شبه درجه دوم (b) برای حذف فنل توسط پوست تخم مرغ

جدول ۱. پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیک برای حذف فنل

معادله شبه درجه اول	معادله شبه درجه دوم	غلظت اولیه فنل
-----	•/•۱	$k_1(\text{min}^{-1})$
•/•۱	-----	$k_2(\text{min}^{-1})$
•/•۴	•/•۰	$q_e(\text{mg/g})$
•/•۸	•/•۹۹۵	R^2
-----	•/•۱	$k_1(\text{min}^{-1})$
•/•۰۴	-----	$k_2(\text{min}^{-1})$
•/•۴۸	•/•۳۷	$q_e(\text{mg/g})$
•/•۹۶	•/•۹۹	R^2
-----	•/•۱	$k_1(\text{min}^{-1})$
•/•۰۴	-----	$k_2(\text{min}^{-1})$
•/•۵۸	•/•۴۵	$q_e(\text{mg/g})$
•/•۹۸	•/•۹۸۷	R^2

ضرایب بدست آمده در جدول ۲، مدل فروندلیش به صورت فیزیکی توصیف قابل اعتمادتری جهت جذب آلاینده بر روی جاذب ارائه می کند که این موضوع می تواند به دلیل حضور باندهای جذبی مختلف بر روی جاذب باشد. مطابق نتایج موجود رابطه فروندلیش به علت ضریب همبستگی بالای بدست آمده نسبت به ایزوترم لانگمیر جذب فتل بر روی پوست تخم مرغ را بهتر توصیف می کند.^{۲۶-۲۸}

برای این منظور ایزوترم های جذب مختلفی مانند ایزوترم جذب فروندلیش و لانگمیر با داده های بدست آمده برای مطالعه حذف فتل جهت دستیابی به یک توصیف رضایت بخش از شرایط تعادل مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در شکل ۶ مورد ارزیابی قرار گرفته است. مطابق نتایج بدست آمده به نظر می رسد که جذب فتل در پوست تخم مرغ از هر دو مدل ایزوترم جذب فروندلیش و لانگمیر با ثابت های رگرسیون بالاتر از ۰/۹ (مطابق جدول ۳) پیروی می کنند. اما در مجموع با توجه به نتایج مربوط به ایزوترم ها و



شکل ۶. ایزوترم های خطی فروندلیش (a*) و لانگمیر (b) برای حذف فتل

جدول ۲. پارامترهای مدل های ایزوترمی فروندلیش و لانگمیر برای حذف فتل

ثابت لانگمیر			ثابت فروندلیش		
R^2	$b(l/mg)$	q_m (mg/g)	R^2	n (mg/l)	K_f (mg/g)

بحث

تأثیر pH و مقدار جاذب

pH یک فاکتور اصلی در حذف آلاینده با روش جذب می‌باشد. pH می‌تواند در یونیزاسیون آلاینده‌ها و همچنین سطح جاذب تأثیر بگذارد. در pH ۳ حذف فنل حداقل بوده که این موضوع می‌تواند در نتیجه درصد بالای یون‌های مثبت و حرکت بالای آنها در محلول باشد. همین مسئله باعث مقدم بودن جذب یون‌های H^+ در سطح جاذب نسبت به دیگر یون‌ها می‌شود. یون‌های هیدروژن بطور ترجیحی با یون‌های Ca^{+2} در سطح جاذب تعویض می‌شوند. با افزایش pH این فاکتور بر سطح جاذب و محلهای اتصال آن و همچنین خصوصیات شیمیایی فنل تأثیر گذاشته و باعث بالا رفتن راندمان در pHهای بالاتر شود. بنابراین در pHهای قلیایی بین یون کلسیم فعال در سطح جاذب و آلاینده تبادل یونی صورت می‌گیرد. بنابراین حذف فنل در سطح جاذب در نتیجه واکنش تعویض یونی می‌باشد.^{۱۶-۱۸} مطابق نتایج نشان درصد حذف فنل با افزایش جاذب افزایش می‌یابد که این افزایش در راندمان در نتیجه افزایش محلهای فعال و خالی در سطح جاذب می‌باشد. به عبارت دیگر دلیل اصلی این افزایش در راندمان را می‌توان به افزایش در سطح جاذب و یون‌های قابل تبادل نسبت داد. به همان مقدار که میزان جاذب افزایش می‌یابد به دنبال آن میزان سطح مخصوص و محلهای قابل تبادل در جاذب نیز افزایش یافته و بدنبال آن کارایی فرآیند جذب نیز افزایش خواهد یافت.^{۱۹}

تأثیر غلظت اولیه فنل و زمان تماس

مطابق نتایج با افزایش غلظت فنل راندمان جذب کاهش می‌یابد. بالاترین میزان حذف برای فنل در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر و در حدود ۶۹/۵٪ به دست آمد. این کاهش در راندمان با افزایش غلظت ممکن است در نتیجه کاهش یافتن سطوح فعال در سطح جاذب باشد زیرا در غلظت‌های بالا باندهای فعال به مقدار کمتری در دسترس آلاینده‌ها قرار می‌گیرند و میزان سرعت انتقال جرم در این غلظت‌ها کاهش می‌یابد.^{۱۶} همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان راندمان حذف بالا می‌رود. میزان جذب

بالا در مراحل اولیه می‌تواند در نتیجه افزایش تعداد محلهای خالی

در دسترس در سطح جاذب باشد و به عنوان یک نتیجه گیری می‌توان ذکر کرد که گرادیان غلظت بین ماده جذب شونده در محلول و ماده جاذب در سطح جاذب افزایش می‌یابد. این افزایش در گرادیان غلظت باعث افزایش جذب فنل در مراحل اولیه آزمایش می‌شود. در زمان‌های بالاتر رفته رفته این غلظت در نتیجه تجمع ذرات فنل در محلهای خالی کاهش می‌یابد و این باعث ثابت ماندن میزان حذف این آلاینده در زمان بالاتر شود.^{۲۰-۲۲}

تأثیر دما

مطابق نتایج به دست آمده از شکل ۴ بهترین دما برای فرآیند جذب دمای ۲۵°C بود. این کاهش در راندمان ممکن است در نتیجه افزایش در حرکت و جنبش آلاینده و در نتیجه سست شدن نیروی بین یون‌های آلاینده و سطوح فعال سطحی باشد. این بدین معناست که با افزایش دما احتمال شکسته شدن برخی باندهای فعال و مؤثر که در سطح یا درون جاذب هستند بالا می‌رود. این موضوع می‌تواند گواه بر این باشد که فرآیند جذب با پوست تخم مرغ گرم‌مازایی باشد.^{۲۳}

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که جاذب پوست تخم مرغ، نسبتاً از ظرفیت جذب خوبی برای فنل برخوردار است. با افزایش مقدار جاذب و زمان، مقدار جذب افزایش می‌یابد و بر عکس با افزایش غلظت فنل راندمان فرآیند کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که مدل ایزووترمی فرونالدیش با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۹، داده‌های جذب را بهتر توصیف می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسنده‌گان بر خود لازم می‌دانند تا از همکاری معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی البرز، مسئولین محترم دانشکده بهداشت و کارشناسان آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب که ما را در انجام این تحقیق یاری داده‌اند تشکر و قدردانی نمایند.

References

1. Vimal CS, Mahadeva MS, Indra DM, Basheswar P, Indra MM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2006;272(1-2): 89-104.
2. Yapar S, Ozbudak V, Dias A, Lopes A. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *J Hazard Mater* 2005;121(1-3):135-9.
3. Bayramoglu G, Arica MY. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *J Hazard Mater* 2008;156(1-3):148-55.
4. Lin SH, Cheng MJ. Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organo bentonite sand repeated thermal regeneration. *J Indust Eng Chem* 2001; 74(9): 150-159.
5. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayahneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Env Pollut* 2000;107(3):391-8.
6. Tor A, Cengelglu Y, Aydin ME, Ersoz M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *J Colloid inter* 2006; 300(2):498–503.
7. Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodriguez JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *J Applied Catalysis Environ* 2006; 65(3-4): 261–268.
8. Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodriguez JJ. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. *J Applied Catalysis Environ* 2006; 67(3-4):206-216.
9. Carbojo M, Beltran FJ, Medina F, Gimeno O, Rivas FJ. Catalytic ozonation of phenolic compounds: the case of gallic acid. *J Applied Catalysis Environ* 2006; 67(1-3): 177–186.
10. Roostaei N, Handan TF. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J Environ Manag* 2004; 70(2): 157-164.
11. Kitis M, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G, Akcil A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research* 2005; 39 (5):1652- 1662.
12. Mittal A. Removal of the dye amaranth from wastewater using hen feathers as potential adsorbent. *Elect J Environ Agricult Food Chem* 2006;5(2):1296-305.
13. Arunlertaree C, Kaewsomboon W, Kumsopa A, Pokethitiyook P, Panyawathanakit P. Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *J Sci Tech* 2007;29 (3):857-68.
14. Mishra S, Bhattacharya J. Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. *Malay J Chem* 2007;9(1):1-15.
15. Khalid N, Ahmad S, Toheed A, Ahmad J. Potential of rice husks for antimony removal. *Appli Rad Isot* 2000;52(1): 31-8.
16. Sayed SA, Saleh B, Hasan E. Removal of some polluting metals from industrial water using chicken feathers. *Desalination* 2005;181(1-3):243-55.
17. Qaiser S, Saleemi A R, Umar M. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Elect J Biotech* 2009; 12(4): 15-20.
18. Daraei H, Mittal A, Noorisepehr M, Daraei F. Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environ Sci Pollut Res* 2013; 20:4603-11.
19. Ghoreishi S M, Mardani E, Ghaziaskar H S. Separation of γ -linolenic and other polyunsaturated fatty acids from Boraginaceae via supercritical CO₂. *J Separat Sci.* 2011; 34 (2): 233–240.
20. Manshouri M, Daraei H, Yazdanbakhsh AR. A feasible study on the application of raw ostrich feather, feather treated with H₂O₂ and feather ash for removal of phenol from aqueous solution. *Des Water Treat* 2012;41(1-3):179-85.
21. Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ, Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN J Eng Appl Sci* 2007; 2(2): 11-17.
22. Bhaumik N K, Mondal B D, Roy P, Pa PC, Das C, Banerjee C, Datta K. Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *E-J Chem* 2012; 9(3):1457-1480.
23. La Rosa G, Reynel-Avila HE, Bonilla-Petriciolet I, Cano-Rodríguez C, Martínez-Hernández AL. Recycling Poultry Feathers for Pb Removal from Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. *Inter J Chem Bio Eng* 2008; 1(4): 185-193.
24. Vinod K, Gupta CKJ, Imran Ali SC, Agarwal S, Removal of lindane and malathion from wastewater using bagassefly ash a sugar industry waste. *Water Research* 2002; 36(10): 2483–2490.
25. Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh AR. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazand Univ Med Sci* 2010; 20(79): 81-87 [In Persian].
26. Daraei H, Yazdanbakhsh AR, Manshouri M, Study of equilibrium and kinetic models for removal of chromium (VI) and lead (II) by modified feather by H₂O₂ *Int J Environ Waste Manag.* 2013; 12(4): 453-465.
27. Xie H, Li S, Zhang S. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers. *Green Chem* 2005; 7 (8): 606–608.
28. Mishra S, Bhattacharya J, Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. *Malaysian J Chem* 2007; 9 (1): 51-59.