

حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از خاکستر ریشه گیاه پرسیکا

حامد بیگلری، کارشناس ارشد گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران.
مجتبی افشارنیا، دکتری گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران.
سید علی سجادی*، دکتری گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران.

E-mail*: sa_1344@hotmail.com

دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۲۵ - پذیرش: ۱۳۹۳/۰۱/۲۷

چکیده

فنل و مشتقات آن از متداول‌ترین آلاینده‌های آبی و مسبب عوارضی همچون مسمومیت، سرطان‌زایی، ناقص‌الخلقه‌زایی در انسان و سایر موجودات هستند. با توجه به اهمیت مساله، در مطالعه حاضر کارایی خاکستر ریشه گیاه پرسیکا به عنوان جاذب طبیعی ارزان قیمت به منظور حذف فنل از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه تجربی و آزمایشگاهی راندمان حذف فنل با غلظت اولیه 20 mg/l در شرایط مختلف pH (۳-۱۲)، زمان تماس (۱۰-۱۸۰ دقیقه)، دمای ساخت جاذب (۳۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس) و دوز جاذب (1 g/L - ۱۰) در دمای ثابت ۳۰ درجه سلسیوس به روش اسپکترومتر در طول موج ۵۰۵ نانومتر آزمایش شد. نتایج این مطالعه نشان داد که حداکثر راندمان حذف فنل در غلظت اولیه 20 mg/l توسط خاکستر ریشه گیاه پرسیکا در شرایط pH ۵، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، جاذب ساخته شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و دوز جاذب 5 g/l در حالتی که فرآیند جذب تطابق بیشتری با معادله جذب لانگمویر ($R^2=0/987$) نسبت به معادله جذب فروندلیچ ($R^2=0/948$) داشت حدود ۹۲٪ حاصل شده است. از این رو خاکستر ریشه گیاه پرسیکا توانایی مطلوبی در حذف آلاینده فنل از نمونه های آبی داشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت در امور تصفیه آب مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پرسیکا، ایزوترم جذب، جاذب طبیعی، فنل.

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب با انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی امروزه مهمترین مساله و عامل نگرانی مسئولین امور تصفیه آب می‌باشد (Hameed and Rahman, 2008; Al-Muhtaseb and et al, 2011; Bazrafshan., Biglar and Mahvi, 2012). در بین آلاینده‌های آب با ماهیت آلی، فنل و مشتقات آن در زمره متداول‌ترین آلاینده‌ها می‌باشند، به طوری که حضور آنها حتی در غلظت‌های بسیار جزئی موجب عدم امکان استفاده و بهره برداری از آن منابع آبی شده است (Dabrowski and et al, 2005; Suresh, Srivastava and Mishra, 2011). امروزه وجود فنل در بسیاری از منابع آب سطحی و زیر زمینی به اثبات رسیده است (Saidi, 2008; Chakraborty and ET AL, 2001). فنل و مشتقات آن به طریق روش‌های مصنوعی و طبیعی متفاوت به منابع آبی وارد می‌شود و به دلیل پایداری در برابر هضم بیولوژیکی، ایجاد طعم و بوی نامطبوع در آب، قابلیت انحلال در آب، ماهیت سرطان‌زا، جهش‌زا، ناقص‌الخلقه‌زا و به طور کلی سمیت آن برای انسان و سایر موجودات

آلودگی منابع آب با انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی امروزه مهمترین مساله و عامل نگرانی مسئولین امور تصفیه آب می‌باشد (Hameed and Rahman, 2008; Al-Muhtaseb and et al, 2011; Bazrafshan., Biglar and Mahvi, 2012). در بین آلاینده‌های آب با ماهیت آلی، فنل و مشتقات آن در زمره متداول‌ترین آلاینده‌ها می‌باشند، به طوری که حضور آنها حتی در غلظت‌های بسیار جزئی موجب عدم امکان استفاده و بهره برداری از آن منابع آبی شده است (Dabrowski and et al, 2005; Suresh, Srivastava and Mishra, 2011). امروزه وجود فنل در بسیاری از منابع آب سطحی و زیر زمینی به اثبات رسیده است (Saidi, 2008; Chakraborty and ET AL, 2001). فنل و مشتقات آن به طریق روش‌های مصنوعی و طبیعی متفاوت به منابع آبی وارد می‌شود و به دلیل پایداری در برابر هضم بیولوژیکی، ایجاد طعم و بوی نامطبوع در آب، قابلیت انحلال در آب، ماهیت سرطان‌زا، جهش‌زا، ناقص‌الخلقه‌زا و به طور کلی سمیت آن برای انسان و سایر موجودات

در شرایط سمیت آلاینده اشاره کرد (VidyaShetty, Ramanjaneyulu and Srinikethan, 2007). اما با توجه به هزینه‌های هنگفت کربن‌های فعال صنعتی نیاز به جاذب‌های کم‌هزینه و ارزان قیمت منجر به تحقیقات گسترده در این زمینه گردیده‌است و محققان بسیاری را به دنبال تکنیکی اقتصادی، کارآمد و عملی وا داشته‌است (Mahvi, Maleki and Eslami, 2004; Moraitopoulos., Ioannou and Simitzis, 2009). تاکنون انواع مواد از جمله کربن فرار حاصل از خاک اره، پوست درختان کاج و گردو، پوسته برنج، پوسته سخت نارگیل، گردو، فندق و بلوط و زائدات برگ چای، تولید و به‌کار گرفته شده‌اند (Moraitopoulos., Ioannou and Simitzis, 2009; Mahvi, 2008). از جمله مطالعاتی که تاکنون بر حذف فنل توسط فرآیند جذب سطحی انجام گرفته‌است می‌توان مطالعه سعیدی و همکاران (۱۳۸۶) به کمک کربن فعال و خاکستر پوست گردو و بادام با درصد حذف فنل از آب آلوده به آن به ترتیب ۹۹/۸۷، ۹۱/۳۶ و ۷۸/۱۷ درصد (Saidi, 2008). مطالعه محوی و همکاران در سال ۲۰۰۴ ظرفیت جذب را برای حذف فنل از سیستم‌های آبی به کمک خاکستر پوسته گندم، با درصد حذف ۰/۸۸۶ میلی‌گرم به ازاء هر گرم جاذب (Mahvi., Maleki and Eslami, 2004). مطالعه Cherifi و همکاران در سال ۲۰۰۹ از جذب سطحی فنل از فاضلاب توسط الیاف گیاهی با حداکثر ظرفیت جذب ۶/۲۱ میلی‌گرم در گرم جاذب (Cherifi., Haninia and Bentaharb, 2009). مطالعه Liu و همکاران در سال ۲۰۱۱ حذف فنل توسط پوسته گندم و خاک اره چوب درخت کاج کربنی شده با درصد حذف ۸۳/۸۸ و ۳۹/۳۰ میلی‌گرم به ازاء هر گرم جاذب (Liu and Zhang, 2011). مطالعه Din و همکاران در سال ۲۰۰۹ جذب سطحی فنل در یک سیستم بسته توسط فرآیند فیزیکوشیمیایی و خاکستر فعال تهیه شده از پوسته نارگیل از محیط آبی با درصد حذف ۲۰۵/۸ میلی‌گرم به ازاء هر گرم جاذب (Din., Hameed and Ahmad, 2009). و مطالعه Rodrigues و همکاران در سال

بسیار مورد توجه می‌باشند (بیگلری و بذرافشان، ۱۳۹۰؛ Bazrafshan., Biglar and Mahvi, 2012; Kilic, Varol and Pütün, 2011; AWWA, 2005). از جمله آسیب‌های ناشی از مصرف آب‌های آشامیدنی آلوده به فنل می‌توان تخریب پروتئین، بافت‌ها، از کار افتادگی سیستم اعصاب مرکزی، آسیب به کلیه، کبد و پانکراس اشاره کرد (Yousef, El-Eswed and Al-Muhtaseb, 2011). به همین علت استاندارد های سختگیرانه ای برای حد غلظت حضور آن در منابع آب به‌خصوص منابع آب آشامیدنی در مراجع تدوین استانداردهای آب تعیین گردیده‌است، به‌طوری‌که رهنمود برنامه ملی سم شناسی و سازمان جهانی بهداشت حداکثر غلظت مجاز آلاینده فنل را در آب آشامیدنی ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده‌اند (Saidi, 2008; بیگلری و بذرافشان، ۱۳۹۰). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، فنل یا هیدروکسی بنزن را در گروه آلاینده‌های متقدم قرار داده و حد مجاز فنل موجود در پساب صنایع را برای تخلیه به رودخانه‌ها کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است، این سازمان همچنین گزارش نموده است که وجود مقادیر بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر فنل در محیط‌های آبی بر حیات آبیان اثر محسوسی خواهد گذاشت (Senturk and et al, 2011). سازمان حفاظت محیط زیست ایران نیز حداکثر غلظت مجاز فنل برای تخلیه به آب‌های سطحی، مصارف کشاورزی و آبیاری ۱ میلی‌گرم بر لیتر و برای تخلیه به چاه جذبی ناچیز تعیین کرده‌است (Saidi, 2008). روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، حذف بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی، اکسیداسیون با ازن و تبادل یونی در رزین‌ها برای تصفیه فنل در محیط آبی وجود دارند (Senturk and et al, 2011; Kermani and et al, 2006). و یکی از مؤثر و پر قدرت‌ترین روش‌ها جهت حذف کارآمد مواد آلی موجود در آب، استفاده از تکنولوژی جذب بر سطوح خاکستر فعال می‌باشد (Liu and et al, 2012). از خصوصیت بارز تصفیه آب به روش جذب سطحی می‌توان به حذف اکثر فرم‌های مواد آلی و عدم کاهش یا توقف راندمان تصفیه

بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

کلیه مواد شیمیایی مصرفی در این مطالعه از شرکت‌های مرک و آلدریچ تهیه شدند. ریشه گیاه مسواک خشک شده از شهرستان زاهدان تهیه گردید. برای تهیه خاکستر ریشه گیاه مسواک ابتدا آنها را توسط آب شرب شهری کاملاً شسته و توسط آب مقطر آبکشی کرده و در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه (ثبات وزنی) خشک می‌شدند. (Liu and Zhang, 2011). سپس آنها را تا حد امکان خرد کرده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در کوره در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به خاکستر تبدیل گردیدند. خاکستر حاصل را با استفاده از هاون چینی خرد کرده و توسط الک‌های استاندارد ASTM مش ۲۰ قطر دانه‌های حاصله را در محدوده ۰/۱۵-۰/۱۵ میلی‌متر دانه بندی و در نهایت در دسیکاتور، خنک و نگهداری می‌شدند (Dabrowski and et al, 2005; Saidi, 2008). برای تعیین پارامترهای بهینه هر نوع جاذب، آزمایش‌ها بر روی نمونه‌های آب آلوده به فنل با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شده از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل (Al-Muhtaseb and et al, 2011)، pH اولیه ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ حاصل از افزودن اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۱ و ۰/۱ نرمال و پایش آن در زمان آزمایش توسط pH متر مدل Denver Ultra basic- UB10 ساخت آمریکا (Bazrafshan., Biglari and Mahvi, 2012)، دوز جاذب‌های خاکستر ریشه گیاه مسواک ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ گرم بر لیتر، انجام شد. پس افزودن جاذب به محلول‌ها در ظروف ارلن، عمل اختلاط توسط همزن مجهز به انکوباتور مدل KS 4000i control ساخت شرکت IKA آلمان در دمای ثابت ۱±۳۰°C با دور ۱۵۰rpm بصورت دوبار تکرار انجام گرفت (Youse., El-Eswed and Al-, 2011; Muhtaseb, 2011; Rodrigues and et al, 2011).

۲۰۱۱ حذف ۵۰۰ میلی‌گرم در متر معکب فنل از محیط‌های آبی توسط خاکستر فعال تولید شده از پوسته دانه میوه آووکادو، وزن جاذب را ۰/۱ گرم در pH ۸/۵-۴ با درصد حذف ۷۰ درصد (Rodrigues and et al, 2011) اشاره کرد. اما نکته قابل تأمل در مطالعات فوق و مشابه، مواد مورد استفاده در اهداف آنها می‌باشد که تنها از جنس بافت فیبری و کربنی گیاهان بوده‌اند و به دلیل عدم وجود عناصر فعال ساز به روش‌های مصنوعی بمنظور افزایش سطح فعال آنها و در نتیجه کارآمد سازی آنها، فعال سازی می‌شدند و بنظر می‌رسد کاربری مشابه ریشه گیاهان که خود سرشار از مواد فعال ساز هستند دور از منطق ارزیابی و آزمایش نباشد. ریشه گیاه پرسیکا با نام مرسوم گیاه مسواک با توجه به مطالعات عنصری انجام شده بر آن در شاخه داروسازی می‌تواند نمونه مناسبی برای نیل به آن هدف در نظر گرفته شود. تفاله ریشه این گیاه پس از استخراج مواد دارویی لازم در ساخت دهانشویه ایرانی پرسیکا به مقادیر زیادی دور ریز می‌شود (صادقی، بهره مندی و عصار، ۱۳۹۰). درخت پرسیکا یا مسواک (Meswak) همیشه سبز با شاخه‌های صاف، براق، آویزان و کم رنگ از خانواده سالوادوراسه (Salvadora Persica) در اطراف بندرعباس، نای بند، میناب و منطقه جاسک و چابهار، هند، مصر و حبشه می‌روید و در بندرعباس و چابهار به آن چوج گویند، در زبان عربی آن شجرالمسواک است ولی در کتب سنتی به آن اراک لقب داده‌اند (Exsirplant site). برگ، میوه، دانه، پوست و ریشه آن، مصارف درمانی دارد، ریشه آن چوبی می‌باشد و سابقاً از آن به جای مسواک دهان استفاده می‌کردند. امروزه این گیاه با توجه به کاربردهای پزشکی و دارویی بترجم اشارات احادیث معتبر به خواص درمانی آن، در بسیاری از نقاط دنیا از جمله در کشور ایران در مزارع وسیعی پرورش داده می‌شود (groforestry a world centre site).

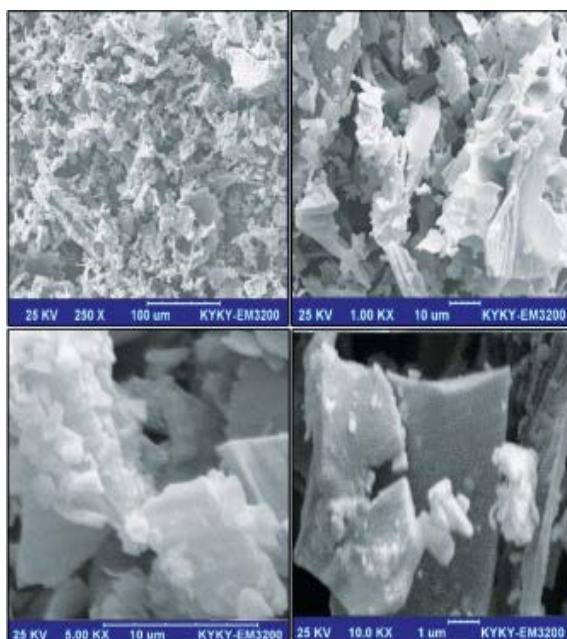
لذا با توجه به آن مهم در این مطالعه راندمان حذف فنل از محیط‌های آبی توسط خاکستر ریشه گیاه پرسیکا مورد

نمایش داده شده است. شکل ۲ راندمان حذف میلی گرم فنل را به ازاء یک گرم جاذب در زمان‌های تماس بر حسب دقیقه مختلف نشان می‌دهد. بررسی این نمودار نشان داد که میزان حذف فنل از زمان ۱۲۰ دقیقه به بعد به حال تعادل رسیده است بطوری که تفاوت نرخ حذف فنل در زمان ۱۲۰ دقیقه با زمان ۱۸۰ دقیقه تنها حدود ۰/۱ میلی گرم به ازاء هر گرم جاذب می‌باشد. همچنین این نمودار نشان داد که در زمان ۱۸۰ دقیقه بیشترین میزان حذف فنل (q_e) در هنگامی که غلظت اولیه فنل معادل ۲۰ میلی گرم بر لیتر باشد معادل ۳/۶۹ میلی گرم به ازاء هر گرم خاکستر جاذب ساخته از ریشه گیاه مسواک در دمای کوره ۸۰۰ درجه سانتی گراد و در pH مساوی ۵ می‌باشد. با توجه به اینکه نرخ حذف بین زمان ۱۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه اختلاف محسوسی نداشته است به دلایل اقتصادی زمان تماس بهینه برای حذف فنل توسط خاکستر ریشه گیاه مسواک ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد که با زمان مجاز تصفیه در امور تصفیه خانه نیز سازگار است.

شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از

خاکستر ریشه گیاه پرسیکا (۸۰۰ °C)

(X عدد بزرگنمایی تصویر، ۱۰۰۰ K برابر)



سرانجام غلظت فنل در زمان برداشت نمونه ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه پس از جداسازی جاذب با عمل سانتریفیوژ در دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه (Anbia and Ghaffari, 2009)، توسط دستگاه اسپکترومتر مدل T80 UV/VIS و در طول موج ۵۰۵ nm مطابق منحنی کالیبراسیون با معادله $[Phenol] = 9.11 \times ABS_{505} - 0.756$, $[r=0.99]$ سنجش گردید (بیگلری و بذرافشان، ۱۳۹۰؛ Kilic., Varol and Pütün, 2011). برای تعیین خصوصیات ظاهری خاکستر پرسیکا از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY EM-3200 استفاده شد، شکل ۱ (Liu and et al, 2012). و در ادامه ایزوترم‌های جذب Freundlich و Langmuir بررسی گردید. همچنین جهت تعیین ظرفیت و درصد جذب از روابط زیر استفاده شد (Kilic., Varol and Pütün, 2011).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{w}$$

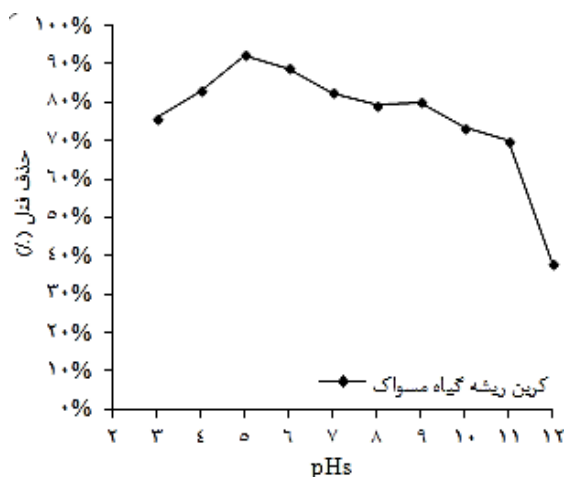
$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i}$$

q_e ظرفیت جذب (mg/g)، C_i غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول (mg/l)، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (mg/l)، V حجم مایع در داخل راکتور (l)، w جرم جاذب (g)

۳- نتایج

در این مطالعه به بررسی کارایی استفاده از خاکستر ساخته شده از ریشه گیاه مسواک به عنوان یک جاذب سطحی ارزان قیمت در حذف فنل از محیط‌های آبی پرداخته شده است. از آنجا که آزمایشات با روش ضرب کلیه متغیرهای هر پارامتر در متغیرهای پارامتر دیگر انجام گرفته، با توجه به حجم زیاد نتایج و عدم امکان ارائه کامل آنها تنها نتایجی که در آنها متغیرهای بهینه هر پارامتر حاصل شده بصورت شکل‌های ۲ تا ۶ در ادامه

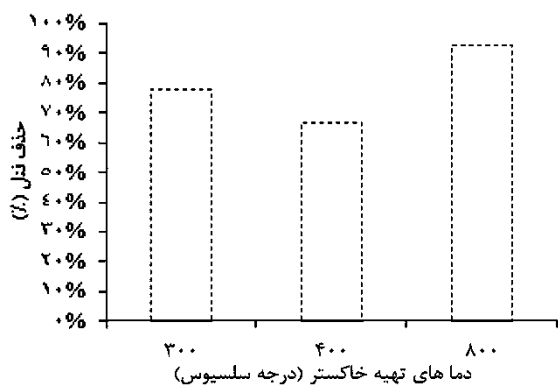
حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از خاکستر ریشه گیاه پرسیکا



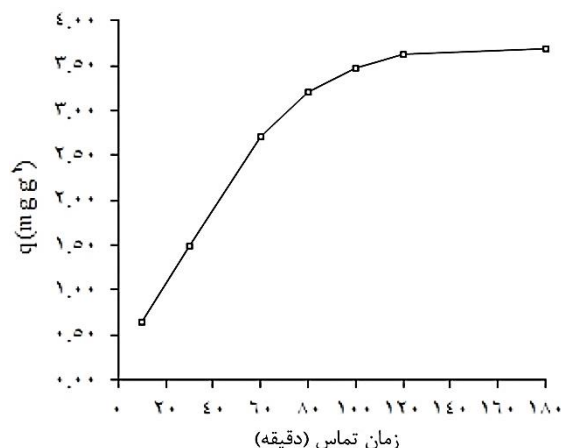
شکل ۳. اثر pH بر راندمان حذف فنل توسط خاکستر ریشه گیاه پرسیکا (دمای ساخت خاکستر ۸۰۰ °C، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر)

سلسیوس کوره، دمای بهینه ساخت خاکستر ریشه گیاه مسواک در نظر گرفته شد.

شکل‌های ۵ و ۶ ایزوترم‌های جذب به ترتیب مدل لانگمویر و فروندلیچ فنل بر روی خاکستر ریشه گیاه مسواک ساخته شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH ۵ در هنگامی که غلظت اولیه فنل ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب از ۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر بود را نشان می‌دهند. بررسی این نمودارها نشان داد که جذب فنل بر جاذب ریشه گیاه مسواک بیشتر از مدل لانگمویر پیروی می‌کند تا مدل فروندلیچ بطوری که همبستگی در مدل لانگمویر ۹۸۷ درصد و همبستگی در مدل فروندلیچ ۹۴۶ درصد مشاهده شد.



نمودار ۳. اثر دمای ساخت خاکستر ریشه گیاه پرسیکا بر راندمان حذف فنل (زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH ۵، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر)



شکل ۲. اثر زمان تماس بر راندمان حذف فنل

(دمای ساخت خاکستر ۸۰۰ °C، pH ۵، دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر)

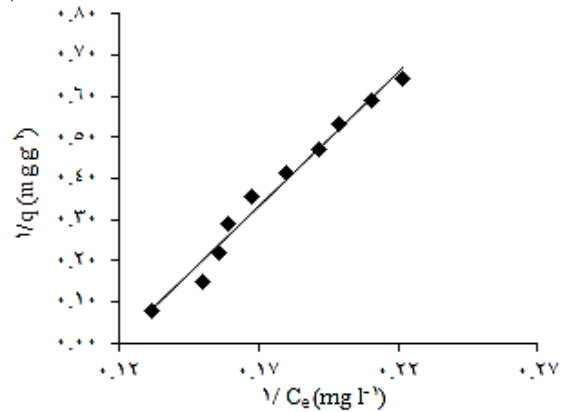
شکل ۳ تغییرات pH را بر راندمان حذف فنل توسط خاکستر ریشه گیاه مسواک ساخته شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در هنگامی زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، غلظت اولیه فنل ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر تنظیم شده است را نشان می‌دهد. بررسی این نمودار نشان داد که با افزایش pH محیط تحت فرآیند از سمت ۵ راندمان بصورت خطی افزایش یافته و پس از آن به سمت pH ۱۱ به آرامی کاهش و در pH ۱۲ به شدت کاهش یافته است. بیشترین راندمان حذف در pH ۵ معادل ۹۲/۴ درصد و کمترین آن در pH ۱۲ حدود ۴۶ درصد می‌باشد و این بدان معنی است که فنل در بازه pH ۴ الی ۷ با راندمان بالاتری توسط خاکستر ریشه گیاه مسواک حذف می‌شود. بنابراین pH مساوی ۵ به عنوان pH بهینه برای حذف فنل در نظر گرفته شد.

شکل ۴ نتایج دماهایی که از آنها خاکستر ریشه گیاه مسواک در کوره تهیه شده است را بر راندمان حذف فنل توسط فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد. بررسی این نمودار نشان داد که خاکستر ریشه گیاه مسواک تهیه شده در دمای کوره ۸۰۰ درجه سلسیوس با راندمان معادل ۹۲/۴ درصد به ترتیب بیشتر از خاکستر ساخته شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس با راندمان حدود ۷۸ درصد و ۴۰۰ درجه سلسیوس با راندمان حدود ۶۷ درصد در حذف فنل کارآمد بوده است. لذا دمای ۸۰۰ درجه

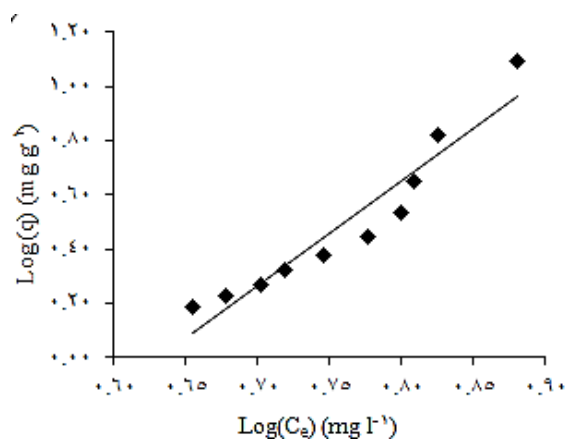
۱۰ گرم بر لیتر حدود ۷۷ درصد با ظرفیت جذب حدود ۱/۵ میلی گرم فنل به ازاء هر گرم جاذب بود. در مطالعه Kilic و همکاران با عنوان جذب سطحی فنل بر روی خاکستر فعال ساخته شده از زایدات تنباکو از محلول های آبی گزارش شده که با افزایش دوز جاذب راندمان جذب آلاینده تا مقدار معینی افزایش می یابد و سپس اثر چندانی بر میزان جذب نخواهد داشت (Kilic., Varol and Pütün, 2011). همچنین در آن مطالعه گزارش شده است که انتظار می رود با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب نیز با توجه به افزایش میزان سطح فعال و سایت های تبادل یون افزایش یابد، اما در عمل به علت بهم چسبیدن ذرات جاذب و متراکم شدن سطوح جاذب ظرفیت جذب کاهش می یابد و نیز آنها گزارش کرده اند که با افزایش دوز جاذب راندمان جذب به آرامی افزایش و ظرفیت جذب کاهش می یابد (Kilic., Varol and Pütün, 2011). در مطالعه Suresh و همکاران با عنوان جذب سطحی آنیلین و ۴- نیترو فنل از محیط های آبی توسط کربن فعال گرانوله گزارش شده با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافته است و علت کاهش ظرفیت جذب را میزان سطح در دسترس در شکل غیر اشباع جاذب دانسته اند (Suresh., Srivastava and Mishra, 2011). از آنجا که نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد در این مطالعه با فرض شرایط اولیه دوز بهینه جاذب ۵ گرم در لیتر در نظر گرفته می شود.

۴-۲- تعیین pH بهینه

میزان pH محیط جذب یکی از عوامل کلیدی، تأثیر گذار و پارامترهای مهم در راندمان جذب سطحی آلاینده ها توسط جاذب ها می باشد (Liu and et al, 2012; Moraitopoulos., Ioannou and Simitzis, 2009). در این مطالعه همانگونه که در شکل ۳ نشان داده شده است در pH ۵ راندمان حذف فنل توسط جاذب خاکستر ریشه گیاه مسواک نسبت به سایر pH ها مؤثرتر بوده است. با افزایش pH از ۳ به ۵ راندمان حذف حدود



شکل ۵. ایزوترم جذب مدل لانگمویر فنل بر خاکستر ریشه گیاه پرسیکا (دمای ساخت خاکستر ۸۰۰°C، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH ۵)



شکل ۶. ایزوترم جذب فروندلیچ فنل بر خاکستر ریشه گیاه پرسیکا (دمای ساخت خاکستر ۸۰۰°C، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، pH ۵)

۴- بحث

۴-۱- تعیین دوز جاذب بهینه

دوز جاذب یکی از پارامترهای مهم متأثر بر ظرفیت جذب و نقطه تعادل می باشد (Kilic., Varol and Pütün, 2011). دوز جاذب نیروی محرک مهمی برای غلبه بر مقاومت انتقال جذب شونده بین محیط آبی و فاز جامد را ایجاد می کند (Senturk and et al, 2011). در این مطالعه بررسی شکل های ۵ و ۶ نشان داد که افزایش دوز جاذب موجب افزایش راندمان حذف فنل و کاهش ظرفیت جذب شده است بطوری که راندمان حذف فنل در مراحل اولیه هنگام استفاده از دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر حدود ۷۱ درصد با ظرفیت جذب حدود ۳ میلی گرم فنل به ازاء هر گرم جاذب و هنگام استفاده از دوز جاذب

اسیدی را خنثی شدن یونیزاسیون فنل و در pH های بالا از دست دادن بار منفی فرم‌های فنل دانسته‌اند، آنها pH بهینه را در مطالعه خود ۵ گزارش کرده‌اند (Kermani and et al, 2006). در مطالعه کیلیک و همکاران گزارش شده است در pH های اسیدی یون‌های H+ با خنثی کردن مکان‌های با بار منفی در سطح جاذب احتمال جذب فنل را افزایش می‌دهند، آنها pH مناسب را بازه ۵-۹ گزارش کرده‌اند (Kilic., Varol and Pütün, 2011). در مطالعه Rodrigues و همکاران با عنوان حذف فنل از محلول‌های آبی توسط کربن فعال ساخته شده از پوسته دانه آووکادو، گزارش شده است که در pH های بسیار اسیدی یون H+ با گروه‌های فعال کربوکسیل موجود بر روی سطح جاذب جذب شده و از تعداد مکان‌های موجود برای جذب می‌کاهد (Rodrigues and et al, 2011). در مطالعه Hameed و همکاران با عنوان حذف فنل از محلول‌های آبی توسط کربن فعال تهیه شده از مواد زیست توده، گزارش شده است با توجه به ماهیت فنل ($pK_a \approx 9/89$) و یونیزه شدن مولکول آن در pH های بالا با یون‌های هیدروکسید در رقابت جذب بر سطح جاذب قرار گرفته و ظرفیت جذب را کاهش می‌دهند (Hameed and Rahman, 2008). از آنجا که یافته‌های این مطالعه با مطالعات فوق مطابقت دارد، در این مطالعه pH ۵ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

۴-۳- ایزوترم‌های جذب

در مطالعات مختلف بررسی جذب آلاینده‌ها بر سطوح جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جذب از مهمترین مشخصه‌های مورد توجه محققین می‌باشند. بررسی ایزوترم‌ها می‌تواند چگونگی جذب یک ماده جذب شونده را تفسیر کند و رابطه بین غلظت آلاینده موجود در محلول و میزان جذب توسط فاز جامد وقتی که هر دو فاز در حالت موازنه هستند را نشان دهد. در این مطالعه بعد از تعیین زمان جذب مشخصه‌های تماس مناسب، دوز جذب و pH جذب مشخصه‌های مرتبط با

۳۵ درصد افزایش یافته و از pH ۵ به ۱۲ راندمان حذف حدود ۵۲ درصد کاهش یافته است. در برخی مطالعات از جمله در مطالعه Chakraborty و همکاران با عنوان حذف فنل از آب توسط فرآیند جذب سطحی بر سطح نانو و میکرو کربن‌ها، علت کاهش راندمان را ایجاد نیروی دافعه در pH های بسیار اسیدی و قلیایی و یونیزاسیون جاذب و جذب شونده دانسته‌اند آنها در مطالعه خود گزارش کرده‌اند که در pH های بیشتر از ۵ افزایش پیوند میان گروه‌های OH- بر سطح جاذب، بار منفی و در pH های کمتر از ۵ جذب گروه‌های H+ بر سطح جاذب، بار مثبت ایجاد می‌کنند و موجب کاهش راندمان حذف فنل در pH های بالاتر و یا پایین تر از ۵ می‌شوند (Chakraborty and et al 2011). در مطالعه Anbia و همکاران با عنوان جذب سطحی ترکیبات فنل از محیط‌های آبی توسط کربن‌های نانو منافذ پوشیده شده با پلیمر، به اثر pH بر عملکرد جاذب‌های کربنی با ایجاد نیروی الکترو استاتیک بین جاذب و ماده جذب شونده اشاره شده است (Anbia and Ghaffari, 2009). در مطالعه ندافی و همکاران با عنوان بررسی خصوصیات کینتیکی و تعادلی جذب سطحی فنل بر جاذب‌های نو پدید، به اثر pH بر راندمان حذف با تأثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی گزارش شده است که در pH های بالاتر از pHPZC (pH point of zero charge) بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها بار منفی بوده و با توجه به ماهیت آنیونی فنل کاهش جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و فنل موجب کاهش راندمان جذب می‌شود، همچنین گزارش کرده‌اند که در pH های پایین تر از pHPZC عوامل کربوکسیلیک با افزایش بار مثبت و بر سطح جاذب افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و جذب شونده موجب افزایش راندمان جذب می‌شوند (ندافی، نودهی و جهانگیری، ۱۳۹۰). در مطالعه Kermani و همکاران با عنوان حذف فنل توسط خاکستر پوسته گندم و کربن فعال از محلول‌های آبی، علت کاهش راندمان حذف در pH های بسیار

می باشد و در صورتی که مقدار آن در بازه ۰/۱ تا ۱ قرار داشته باشد نشان دهنده تبعیت مناسب از ایزوترم فروندلیچ و جذب سطحی مطلوب و خوب می باشد (Saidi, 2008).

در این مطالعه مقدار RL محاسبه شده در بازه ۰ تا ۱ قرار دارد و نشانه ای بر جذب مطلوب فنل بر سطح خاکستر ریشه گیاه مسواک می باشد بطوری که افزایش مقادیر بالای غلظت فنل C_0 گواه جذب مناسب فنل بر سطح جاذب خاکستر ریشه گیاه مسواک می باشد. همچنین با توجه به اینکه مقدار $1/n$ معادل $3/87$ و n معادل $0/258$ حاصل شد این مقادیر نشان دهنده مطلوبیت ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در انجام آزمایشات این تحقیق می باشد و لذا جذب فنل بر سطح خاکستر جاذب ریشه گیاه مسواک از هر دو ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می کند.

در صورتی که تبعیت ایزوترم ها تنها بر اساس مقدار ضریب همبستگی ارزیابی شود، در این مطالعه مدل ایزوترم جذب اصلح لانگمویر بوده و در این خصوص می توان مهمترین فرضیات اساسی این مدل یعنی جذب مستقل از کسر پوششی، هم ارزی تمام مکان های جذب با یکدیگر و سطح انرژی یکسان را برای جاذب در نظر گرفت (Saidi, 2008). در ایزوترم جذب لانگمویر هر مکان جذب تنها یک گونه را جذب می کند و جذب سطحی آن قابل برگشت و بصورت تک لایه انجام می شود (ربیع و رستگارفرد، ۱۳۹۳). لذا در این مطالعه ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی حدود $0/98$ به عنوان مدل اصلح در نظر گرفته شد. گفتنی است واکنش های جذبی که از مدل لانگمویر پیروی کنند، واکنش جذب ایده آل نامیده می شوند (Senturk, 2011; Yousef., El-Eswed and Al-Muhtaseb, 2011).

۴-۴- تعیین زمان تماس بهینه

در اکثر مطالعات مختلف اثر زمان تماس در میزان جذب آلاینده ها بر سطوح جاذب های مختلف و ظرفیت جذب آنها بررسی شده است (Senturk and et al, 2011; ۲۲

ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی خاکستر ریشه گیاه مسواک ساخته شده در دمای $80^{\circ}C$ درجه سلسیوس تعیین گردید و داده های موازنه جذب توسط دو مدل ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده است. ضریب بالای همبستگی (R_2 نزدیک یا معادل با ۱) نشان دهنده تطابق حدود داده های مورد آزمایش با مدل ایزوترم مربوطه می باشد.

جدول ۱. داده های دو مدل مورد بررسی

Langmuir isotherm					
Q	b	a	R_L	R^2	دمای ساخت خاکستر
($mg\ g^{-1}$)	($L\ mg^{-1}$)				$80^{\circ}C$
۱۳/۷	۱/۲۸	۰/۱۲	۰/۰۳۸	۰/۹۸۷	
Freundlich isotherm					
K					
$(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})$		n	R^2		
۷/۳۵۱		۰/۲۵۸	۰/۹۴۸		

حداکثر ظرفیت جذب در ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب $13/7$ و $7/35$ میلی گرم بر گرم جاذب در حضور 20 میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه فنل حاصل شد. بررسی همبستگی (R^2) منحنی های این دو مدل جذب، نشان می دهد که جذب فنل بر روی خاکستر ریشه گیاه مسواک در ایزوترم جذب لانگمویر تطابق بهتری را دارد. مشخصه اساسی معادله لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل مطابق با معادله زیر می باشد:

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

C_0 غلظت اولیه ماده رنگی (mg/l) است و RL بیانگر نوع ایزوترم است بطوری که اگر $RL < 1$ عمل جذب مطلوب، اگر $RL > 1$ عمل جذب نامطلوب و اگر $RL = 1$ عمل جذب خطی می باشد (Bayramoglu and et al, 2009). در مدل ایزوترم جذب فروندلیچ چنانچه ضریب n در بازه ۱ تا ۱۰ قرار داشته باشد تابع ایزوترم از نظر ریاضی مطلوب بوده و مقدار $1/n$ مقیاسی از شدت جذب

۵- نتیجه گیری

بیشترین راندمان حذف فنل معادل ۹۲/۴ درصد در شرایط غلظت اولیه فنل ۲۰ میلی گرم بر لیتر، pH ۵، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر در دمای ثابت 30 ± 1 درجه سانتی گراد با حداکثر ظرفیت جذب سطحی فنل توسط خاکستر ریشه گیاه مسواک ساخته شده در دمای پ ۸۰۰ درجه سلسیوس معادل ۱۳/۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب تا میزان ۵ گرم بر لیتر میزان جذب فنل به آرامی و پس از آن با سرعت بیشتری کاهش یافته است. همچنین مشخص شد که جذب فنل توسط خاکستر ریشه گیاه مسواک تهیه شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به خوبی از مدل ایزوترم جذب لانگمویر ($R^2=0.987$) تبعیت کرده و فرآیند جذب بصورت برگشت پذیر و تک لایه است. از اینرو خاکستر ریشه گیاه پرسیکا توانایی مطلوبی در حذف آلاینده فنل از نمونه‌های آبی داشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت در امور تصفیه آب مورد توجه قرار گیرد.

۶- مراجع

- بیگلری، حامد، بذرافشان، ادیس، (۱۳۹۰) "بررسی کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف فنل از محیط آبی سنتتیک با استفاده از الکتروآهنی و آلومینیومی"، مجله سلامت و محیط، دوره ۴، شماره ۵، ویژه نامه زمستان، ص ۵۳۱-۵۴۲.

- ربیع، بهروز، رستگار فرد، ناهید، (۱۳۹۳) "حذف نیکل و کادمیوم از پساب مصنوعی با استفاده از ضایعات سرشاخه باغات گیلان و پوست راش"، مجله علوم و مهندسی محیط زیست، سال اول، شماره ۲، ص ۳۵-۴۳.

- سعیدی، محسن، (۱۳۸۷) "بررسی جذب فنل از آب آلوده به کمک کربن فعال و کربن پوست بادام و گردو"، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره ۱۰، شماره ۴، ویژه نامه زمستان، ص ۲۱۹-۲۳۱.

Varghese and Vinod, 2004؛ صادقی، بهرام آبادی و عصار، (۱۳۹۱). در این مطالعه نیز اثر زمان تماس ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه بر راندمان و ظرفیت جذب جاذب خاکستر ریشه گیاه مسواک بررسی و نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است بررسی شکل ۲ نشان می‌دهد که در زمان‌ها تماس اولیه آلاینده فنل با جاذب راندمان و ظرفیت جذب نرخ رشد بیشتری داشته است و به مرور با افزایش زمان‌های تماس ظرفیت جذب به آرامی افزایش یافته است و در ۱۲۰ دقیقه تقریباً رشد ناچیزی داشته است و به تعادل رسیده است بطوری که ظرفیت جذب در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حدود ۳/۶۵ میلی گرم به ازاء هر گرم جاذب بوده است.

در مطالعه کرمانی و همکاران با عنوان بررسی حذف فنل از محلول‌های آبی توسط خاکستر پوسته برنج و کربن فعال گزارش شده است که عمل جذب در زمان‌های تماس اولیه با جاذب با توجه به مکان‌های در دسترس برای اتصال آلاینده فنل سرعت بیشتری دارد و با گذشت زمان تا حدود ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است، آنها علت این اتفاق را جذب تک لایه فنل بر سطح جاذب گزارش کرده‌اند (Kermani and et al, 2006).

در مطالعه Liu و همکاران با عنوان حذف مس و فنل از محلول‌های آبی با استفاده از منافذ کربن ساخته شده از زغال‌های حرارت دیده نیز گزارش شده که در زمان‌ها ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه سرعت جذب به علت خالی بودن فضاهای در دست رس بیشتر بوده و به مرور کاهش یافته و در ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است (Liu and Zhang, 2011).

در سایر مطالعات نیز به صحت مطالب فوق اشاره شده است (Al-Muhtaseb and et al, 2011; Kilic., Varol and Pütün, 2011; Senturk and et al, 2011).

از آنجا که یافته‌های این مطالعه با مطالعات فوق مطابقت دارد، در این مطالعه زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه و تعادل و زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان تماس با حداکثر راندمان حذف در نظر گرفته می‌شود.

- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., (2005) "Adsorption of Phenolic compounds by activated carbon a critical review", *J of Chemosphere*, 58 (8): 1049-1070.
- Din, AM., Hameed, B., Ahmad, A., (2009) "Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell" *J of Hazardous Materials*, 161: 1522– 1529.
- Hameed, B.H., Rahman, A.A., (2008) "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass materia", *J of Hazardous Material*, 160 (2-3): 576-581.
- <http://exsirplant.mihanblog.com/post/400>
<http://www.worldagroforestrycentre.org/sea/products/afdbases/af/asp/SpeciesInfo.asp?SpID=1477>
- Kermani, M., Pourmoghaddas, H., Bina, B., KHazaei, Z., (2006) "Removal of Phenol from aqueous Solutions by Rice Hush Ash and Activated Carbon", *J of Biological Sciences. Pakestan*, 9 (10): 1905-1910.
- Kilic, M., Varol, E.A., Pütün, AE., (2011) "Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *J of Hazardous Materials*, 189: 397–403.
- Liu, F., Guoa, Z., Zheng, S., Xu, Z., (2012) "Adsorption of tannic acid and phenol on mesoporous carbon activated by CO₂", *J of Chemical Engineering*, 183: 244– 252.
- Liu, Z., Zhang, F.S., (2011) "Removal of copper (II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars", *J of Desalination*, 267: 101-106.
- Mahvi, A., Maleki, A., Eslami, A., (2004) "Potential of Rice Husk and Rice Husk Ash for Phenol Removal in Aqueous Systems", *J of Applied Sciences. American*, 1 (4): 321- 326.
- Mahvi, A.H., (2008) "Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution", *J of Environmental Science Technology*, 5 (2): 275- 285.
- Moraitopoulos, I., Ioannou, Z., Simitzis, J., (2009) "Adsorption of phenol, 3-nitrophenol and dyes from aqueous solutions onto an activated carbon column under semi-batch and continuous operation", *J of Engineering and Technology*, 58: 218- 222.
- صادقی، مصطفی، بهرام آبادی، رضا، آثار، سپیده، (۱۳۹۰) "اثرات ضدباکتریایی دهانشویههای گیاهی پرسیکا و ماتریکا بر باکتریهای شایع دهان: یک مطالعه آزمایشگاهی"، *مجله دانشکده دندانپزشکی مشهد*، ۱۳۹۰ دوره ۳۵، شماره ۲، ص ۱۰۷-۱۱۴.
- ندافی، کاظم، نبی زاده، رامین، جهانگیری، مهسا، (۱۳۸۹) "حذف رنگ راکتیو بلو ۲۹ از محیط آبی توسط جذب سطحی بر روی نانوتیوب های کربنی تک دیواره"، *مجله سلامت و محیط*، دوره ۳، شماره ۴، ص ۳۵۹-۳۶۸.
- Al-Muhtaseb, A., Ibrahim, K., Albadarin, A., khashman, O., Walker, G., Ahmad, M., (2011) "Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly methyl methacrylate", *J of Chemical Engineering*, 168: 691–699.
- American Public Health Association - APHA, American Water Works Association - AWWA and Water Environment Federation – WEF., (2005) "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21nd ed. Washington: American Public Health Association, part of 5530.
- Anbia, M., Ghaffari, A. (2009) "Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer", *J of Application Surface science*, 255: 9487- 9492.
- Bayramoglu, G., Gursel, I., Tunali, Y., Arica, M., (2009) "Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets", *J of Bioresour Technol*, 100 (10): 2685-2691.
- Bazrafshan, E., Biglari, H., Mahvi, A.H., (2012) "Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions", *J of Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (2): 364-371.
- Chakraborty, A., Deva, D., Sharm, A., Verma, N., (2011) "Adsorbents based on carbon microfibers and carbon nanofibers for the removal of phenol and lead from water", *J of Colloid and Interface Science*, 228 (3): 39-59.
- Cherifi, H., Haninia, S., Bentaharb, F., (2009) "Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent", *J of Desalination*, 244: 177– 187.

- Varghese, S., Vinod, V., (2004) "Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment", J of Chem Technol. Indian, 11: 825- 833.
- VidyaShetty, K., Ramanjaneyulu, R., Srinikethan, G., (2007) "Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration", J of Hazardous Materials, 22;149 (2):452- 459.
- Yousef, R., El-Eswed, B., Al-Muhtaseb, A., (2011) "Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies", J of Chemical Engineering, 171: 1143- 1149.
- Rodrigues, L., Silva, MP., Mendes, M., Coutinho, A., Thima, G., (2011) "Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds", J of Chemical Engineering, 174: 49- 57.
- Senturk, H., Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C., Soylak, M., (2011) "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study", J of Hazardous Materials, 172: 353- 62.
- Suresh, S., Srivastava, V.C., Mishra, I.M. (2011) "Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon", J of Chemical Engineering, 171: 997-1003.

