بررسی و بهینه سازی شرایط کارکرد اندام‌های گیاه زیره و خاکستر آن درحذف آلاینده فنل ازمحلول های آبی و مقایسه کارآیی آنها با یکدیگر

صبا عباسیان[۱]، حمید رضا صفائی[۲*]

[۱] کارشناس ارشد گروه شیمی، دانشگاه آزاداسلامی، واحد شیراز، شیراز، ایران

[۲*] دکتری شیمی، دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاداسلامی، واحد شیراز، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: safaei@iaushiraz.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۷/۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۳/۲۸

چکیده

تجمع فلزات سنگین سمی در زنجیره مواد غذایی، از اصلی‌ترین ناهنجاری‌های آسیب‌رساننده بر بهداشت فردی و محیطی محسوب می‌شود. ترکیبات فنلی، که امروزه در بخش‌های مختلف صنعت به صورت وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند، یکی از این آلایندهای آب و خاک به شمار می‌روند. موضوع پژوهش حاضر، مطالعه آزمایشگاهی کارکرد اندام‌های گیاه زیره و خاکستر آن، جهت حذف آلاینده‌های آلی فنل از آبهای آلوده می‌باشد که در آن پس از تهیه محلول استوک فنل، پارامترهای مؤثر در عملکرد گیاه زیره به‌عنوان جاذب فنل، نظیر pH، نسبت جاذب به محلول فنل، زمان تماس و غلظت اولیه فنل مورد بررسی قرار گرفته ا ست. تمامی اندازه‌گیری‌ها، در ح ضور معرف ۴- آمینو آنتی پیرین و پتا سیم فری سیانید، به و سیله طیف‌نگاری ماوراء بنفش انجام شده ا ست. همچنین برر سی حذف آلاینده فنل از آب در چهار آزمایش جداگانه بر روی میوه، ری شه و خاک ستر این دو انجام و شرایط بهینه برای هرکدام به‌د ست آمده ا ست. نتایج ارائه شده به صورت میانگین، حا صل تکرار کلیه آزمای شها در سه نوبت می‌با شد و طبق نتایج آن، میوه گیاه زیره در غلظت اولیه فنل ۱/ mg 150، در شرایط pH= ۸ و تماس ۱۲۰ دقیقه با مقدار جاذب g 8/0 بیشترین راندمان جذب را نشان می‌دهد. در حالیکه بهترین راندمان جذب برای خاکستر آن، در غلظت اولیه فنل 200 mg/1 و pH= ۶ در مدت تماس ۱۲۰ دقیقه و حضور جاذب g11بدست آمده است.

کلمات کلیدی

"جذب آلاینده"، "فنل"، "جذب"، "میوه گیاه زیره"، خاکستر"

Investigation and Optimization of the Functioning Conditions of Cumin and its Ashes in Removing Phenol Contaminants from Aqueous Solutions and Comparing Their Efficacy with Each Other

Saba Abbasian[1], Hamid Reza Safaei[2*]

[1] MSc in Chemistry, Islamic Azad University, Shiraz Branch, Shiraz, Iran

[2*] Ph.D. Chemistry, Associate Professor, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Shiraz Branch, Shiraz, Iran

[*]Email Address: safaei@iaushiraz.ac.ir

Abstract

The accumulation of toxic heavy metals in the food chain is one of the main detrimental abnormalities to personal and environmental health. Phenolic compounds, which are widely used today in various sectors of the industry, are one of these water and soil pollutants. The subject of this study is the experimental study of the function of cumin and its ashes in removing contaminated pollutants from phenolic compounds in which after preparing the acetophenol solution, the parameters affecting the yield of the cumin plant as a phenol absorber, such as pH, the ratio of the adsorbent to the Phenol solution, contact time and the initial concentration of phenol have been investigated. All measurements were performed in the presence of 4-amino-antipyrene and potassium fercyanide, by the white gold spectroscopy. The effects of removing phenolic pollutants from water were also investigated in four separate tests on fruits, roots and ashes of these two in the optimal conditions for each of these cases. The presented results, on average, reflect the results of all tests repeated three times and based on the results, the cumin plant in the initial concentration of phenol 150 mg / l, with the pH = 8 and contact time of 120 minutes exhibited the highest absorption efficiency with the adsorbent value of 0.8 g. While the best absorption efficiency for its ash, obtained at a primary concentration of phenol 200 mg / l and pH = 6 during the 120 minute contact time resulted in the presence of 11g adsorbent.

Keywords: "Adsorption of pollutants", "phenol", "adsorption", "cumin plant", "ash"

۱- مقدمه

امروزه جوامع بشـــری، موجودات زنده و اکوســـیســـتم‌ها تحت تاثیر روزافزون محیطی مواد شـــیمیایی و آلاینده های آلی پایدار قرار گرفته‌اند که قادرند موجب بروز آثار غیر قابل جبران در کوتاه مدت و دراز مدت بر سلامت انسان و سایر جانداران شوند.در سال های اخیر این مســـئله جنبه بین‌المللی پیدا کرده به‌طوری که برای حل این مشکلات نیاز به همکاری جامعه جهانی می‌باشد.[۱]

مواد شـــیمیایی خطرناک و آلاینده‌های آلی پایدار و نیمه پایدار، ازجمله این تهدیدات زیست محیطی هستند. ترکیبات سمی به‌دلیل پایداری و مقاوم بودن و نیز نیمه فرار بودن آن در محیط زیســـت، تجمع در بافت‌های چربی در انسان باعث اثرات منفی بر روی جنین انسان و موجودات زنده می‌شوند.[۲]

فنل و مشـــتقات آن به علت قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی، به صـــورت مایع یا جامد دارای دمای ذوب پایین و دمای جوش نســـبتاً بالامی باشـــد. این مواد به صـــورت طبیعی از قطران زغال ســـنگ و تقطیر بنزین و به صورت مصنوعی در اثر حرارت دادن سولفات بنزن سدیمی با سود آبدار در فشار بالا تولید می‌شوند.[۳] فنل‌ها همچنین به دلیل ســـاختمان فیزیکی پایدارشـــان، قابلیت قرار گرفتن در اکثر ترکیبات شـــیمیایی و [به علت پیوند هیدروژنی] قابلیت حل در آب را دارند که باعث مشـــکلات بهداشـــتی و زیســـتی، و در صـــورت بلع، استنشاق و یا جذب از طریق پوست می‌توانند مرگ‌آور باشند. [۴]

در بین آلاینده‌های آب با ماهیت آلی، فنل و مشـــتقات آن در زمره متداول‌ترین آلاینده‌ها هســـتند، به‌طوری که حضـــور آن‌ها حتی در غلظت‌ها بسیار جزیی موجب عدم امکان استفاده و بهره‌برداری از منابع آبی می شود[۵]

امروزه وجود فنل در بســـیاری از منابع آب ســـطحی و زیرزمینی به اثبات رسیده‌است. بر اساس پروتکل رهنمود سازمان بهداشت جهانی (WHO) غلظت قابل قبول فنل‌ها، کلروفنل‌ها و ۲-۴-۶ تری کلروفنل در آب آشـــامیدنی ۰/۱ میکروگرم در لیتر (0/ 1 ppb) می‌باشـــد. همچنین طبق اســـتاندارد ســـازمان حفاظت محیط زیســـت آمریکا(U.S EPA) میزان مجاز فنل در منابع آب جوامع انســـانی و همچنین آب مورد اســـتفاده برای پرورش ماهی، به ترتیب ۰/۳ و۲/۶ میلی‌گرم در لیترتعیین گردیده اســـت.[۶] این ماده علاوه بر خطرات بهداشتی، به دلیل ایجاد طعم و بوی بد، نیاز به کُلرزنی آب شرب را به وجود می‌آورد که در نتیجه آن، ترکیب کلروفنل با آب نیز بوی زننده و نامطبوعی تولید می‌کند و اغلب با شـــکایت مصـــرف‌کنندگان همراه اســـت و همین خاصـــیت فنل را در طبقه بندی آلاینده های خطرناک قرارمی دهد.[۷]

امروزه روش‌های مختلف فیزیکی و شـــیمیایی متعددی برای حذف فنل و ترکیبات فنلی از محلول های آبی وجود دارد. این روش‌ها شامل تقطیر با بخار، اکسیداسیون شیمیایی به‌وسیله پراکسید هیدروژن، ترسیب، تبادل یون، روش‌های الکتروشیمیایی، پرتودهی و استفاده از کربن فعال و خاک ستر های فرار می باشند. با وجود همه این روش ها فرآیند جذب، جهت حذف آلاینده فنل از همه کارآمدتر است.[۸]

در میان جاذب‌ها، اســـتفاده از کربن فعال ،کاربردی‌ترین روش برای حذف کلر، جدا کردن گازها و تصـــفیه هوای آلوده می باشـــد کربن فعال همچنین قابلیت بازیافت فلزات سنگین و حذف ترکیبات بالقوه آلاینده مانند فنل و مشـــتقات فنلی را از محلول‌های آبی دارا می‌باشد. با توجه به هزینه‌های هنگفت کربن‌های فعال صنعتی، نیاز به جاذب‌های کم هزینه و ارزان قیمت‌تر، منجر به تحقیقات گسترده تری در این زمینه گردیده و محققان بسیاری را به جستجوی تکنیک های اقتصادی، کارآمدتر از نقطه نظر عملی واداشته است. گزینه‌های زیادی در این بین به عنوان جایگزین پیشنهاد شده‌اند که خاکستر به عنوان یک جاذب ارزان قیمت جهت حذف ترکیبات فنلی توصـــیه می‌شود. [۹و۱۰] در جهت نیل به این هدف، انواع مواد از جمله کربن فرار حاصل از خاک اره، پوست درختان کاج و گردو، پوسته سبوس برنج، پوسته سخت نارگیل، گردو، فندق ، بلوط و زائدات برگ چای، به کار گرفته شده اند[۱۱]

گیاه زیره – مورد مطالعه پژوهش حاضـــر– هم از گزینه‌هایی اســـت که می‌تواند به عنوان جاذب آلاینده‌های آب بکار گرفته‌شـــود. این گیاه شـــبیه بوته هویج اســـت. طول برگ‌های آن ۲۰ الی ۳۰ و ارتفاع گیاه حدود ۵۰ سانتیمتر می‌باشد و میوه آن (که به اشتباه دانه گفته می‌شـــود) به اندازه دو میلی متر، هلالی شـــکل و دارای ۵ خط برجسته است. بیشترین زیره در ایران، در شهر کرمان رشد می‌کند و مرغوب‌ترین نوع آن، زیره شهرستان بافت است که به صورت خودرو رشـــد می‌کند: گیاه زیره این منطقه کوچک، علفی و به ارتفاع ۱۵ تا ۵۰ سانتی متر می باشد که دارای ریشه دراز باریک به رنگ سفید و ساقه ای راست و منشعب به تقسیمات دوتایی می باشد.

گیاه زیره در دو نوع ســـبز و ســـیاه آن وجود دارد. که علیرغم ویژگی‌های تغذیه‌ای نســـبتا مشـــابه تفاوت‌هایی نیز دارند. در مفام مقایسه زیره سیاه، باریکتر است و عطر بیشتری دارد، اما زیره سبز حجیم‌تر و دارای مواد معطر کمتری است. زیره سبز نسبت به زیره ســـیاه به لحاظ کیفی وکمی دارای درصـــد ارگانیک و مقادیر فلزات سنگین بیشتری است؛ بنابراین مواد موثر خاکستر آن نسبت به گونه سیاه غنی‌تر از کمپلکس‌های معدنی می باشد. با توجه به توضیحات فوق برای بررســـی خواص این گیاه در این پژوهش از زیره ســـبز استفاده شده است.

زیره سبز دارای خواص زیره سیاه و انیس سبز است و میوه این گیاه تانن ۷ درصد، روغن ۱۳ درصد ، رزین الورون و اسانسی معادل ۲/۵-۴ درصد دارد. این گیاه در درمان بیماری‌های مختلف به عنوان ضد تشنج، ضد صرع، مقوی معده، مدرّ باد شکن، قاعده آور و معرِّق

م صرف می شود. امروزه ا سانس زیره سبز در عطر سازی و ساخت کرم‌ها و پمادهای ضد انگل کاربرد دارد و همچنین به عنوان عطر و طعم دهنده به خمیر دندان، پنیر و داروهای کودکان اضافه می‌گردد.[۱۲] زیره سبز دارای ترکیباتی چون آب، پروتئین، کربوهیدرات، فیبر و همچنین کلسیم، آهن، فسفر، منیزیم، پتاسیم و سدیم می باشد. [۱۳] خاکستر میوه گیاه زیره نیز به عنوان یک جاذب قوی با توجه به هزینه پایین فرآوری، جایگزین مناسبی برای کربن فعال است. بعلاوه میوه گیاه زیره به عنوان یک ماده خام می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. [۱۴]

۲- مواد

کلیه مواد شیمیایی م صرفی در این مطالعه از شرکت های مرک و سیگما تهیه شده و بدون هیچگونه فرآوری اضافی به کار گرفته شده اند. گیاه زیره سبز همراه با ریشه و دانه آن از شهر کرمان خریداری شده‌اند. کلیه آزمایش های انجام شده در این پژوهش بر اساس روش های استاندارد گزارش شده است.[۱۵]

۳- روش

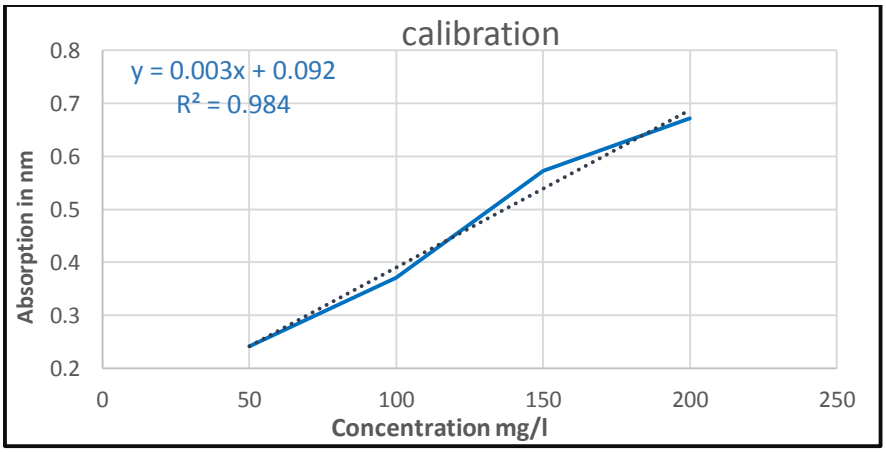
گیاه زیره به مدت ۵ روز در سایه خشک شده و پس از خشک شدن، میوه و ریشه آن جداگانه جهت یکدست شدن به‌وسیله آسیاب برقی پودر می‌گردد. پودر میوه زیره و ریشه آن به ترتیب و جداگانه به مقدار ۱۲ گرم و ۲ گرم درون بشر ریخته شده و در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در کوره الکتریکی قرار می‌گیرد تا کاملا سوزاننده شده و تبدیل به خاکستر شوند. این روش تهیه خاکستر از مواد، در سایر تحقیقات نیز به طور تقریبا مشابه مورد استفاده قرار گرفته است[۱۶,۱۸] در مرحله بعد خاکستر حاصل پس از خروج از کوره با هاون چینی خرد گردید تا قابل توزین گردد. محلول آب آلوده به فنل (محلول فنل مادر) نیز از حل‌کردن ۱ گرم فنل جامد تولیدی شرکت مرک آلمان، در ۱ لیتر آب مقطربدست آمده است. غلظت فنل در نمونه‌های استاندارد و مجهول، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری UV_VIS و مقایسه جذب با جاذب منحنی کالیبراسیون در طول موج 500 nm سنجش شده‌است.

شرایط بهینه در pHهای مختلف محلول اولیه ،مقدار اولیه جاذب، زمان بر هم کنش بین محلول اولیه فنل و ماده جاذب (زمان تماس) و غلظت محلول اولیه فنل بر حسب میلی گرم در لیتر بدست آمده.

در این آزمایش بهینه سازی pH محلول اولیه در مقدارهای ۱۰،۸،۶،۴،۲ و مقدار اولیه جاذب در ۱,۴،۱,۱،۰,۸،۰,۵،۰,۲ میلی گرم در لیتر تعیین گردید.بعلاوه زمان تماس ماده جاذب با محلول اولیه فنل در (۱۶۰،۱۲۰،۸۰،۶۰،۴۰) دقیقه و غلظت محلول اولیه فنل(۲۰۰،۱۵۰،۱۰۰،۵۰) میلی گرم در لیتر بررسی و مقدار بهینه آن برای میوه گیاه،ریشه گیاه و خاکستر آنها تعیین گردید.

برای تهیه معرف‌های ۴- آمینو انتی‌پیرین و پتاسیم فری سیانید نیز، ۲گرم از پودر ۴- آمینو انتی‌پیرین سپس ۸گرم پتاسیم فری‌سیانید را به صور جداگانه در آب مقطرحل کرده و حجم محلول ها را با آب مقطر به۱۰۰ سی سی رسانده شد. نکته ضروری در این مرحله لزوم تهیه این معرف‌ها به‌صورت هفتگی و نگهداری آن در ظروف کاملا تیره و در محیط یخچال می‌باشد.

آزمایش تغییر جذب نسبت به غلظت، در لوله آزمایش با غلظت‌های استاندارد(۲۰۰،۱۵۰،۱۰۰،۵۰) میلی‌گرم بر لیتر و اضافه کردن 1 cc از هریک از معرف‌های ۴- آمینو انتی‌پیرین و پتاسیم فری سیانید و قرار دادن به مدت ۷ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد انجام و با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج nm500 جذب قرائت و سپس منحنی کالیبراسیون رسم گردید



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون مربوط به تغییرات جذب نسبت به تغییرات غلظت فنل در طول موج 500 nm

٤- مراحل آزمایش

ابتدا میوه زیره در شکل ۲ مورد بررسی قرار گرفته و در مرحله اول بررسی تاثیر pH بر روی حذف فنل به شرح زیر انجام گردید:

۱۰۰۰ میلی لیتر از محلول فنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درون ۵ ارلن مختلف ریخته شده با pH های متفاوت (۱۰،۲،۴،۶،۸) و تغییر آنها به وسیله افزایش محلول کلریک اسید۰٫۱درصد و سدیم هیدروکسید ۰٫۰۱درصد به ترتیب تنظیم گردید.سپس هر یک از این محلول ها با اضافه نمودن میوه زیره به عنوان جاذب ۰٫۲ گرم، در مدت زمان ۶۰ دقیقه با دستگاه استیرر بهم زده شد. سپس محلول‌ها صاف و معرف‌های ۴- آمینو آنتی‌پیرین و پتاسیم فری سیانید به آنها اضافه گردید و به مدت ۷ دقیقه در حمام بخار آب قرار گرفته و در پایان توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS در طول موج ۵۰۰ نانومتر، غلظت فنل باقی مانده در هر یک از ارلن ها قرائت شدودر شکل a2 نمایش داده شده است.

برای صحت نتایج هر آزمایش سه بار تکرار شده است.

در مرحله بعد تاثیر مقدار ماده جاذب را در pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل بررسی گردید.در این بررسی مقدار میوه گیاه زیره به ترتیب به پنج ارلن مختلف که هر یک حاوی ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بود ند، به مقدار (۱٫۴،۱٫۱،۰٫۸،۰٫۵،۰٫۲) گرم اضافه گردید سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط به وسیله دستگاه هم زن الکتریکی به هم زده شده اند. پس از ارزیابی با دستگاه اسپکتوروفتومتر و تعیین غلظت فنل باقی مانده بهترین درصد جذب ۰٫۸ گرم در لیتر بدست آمده است.نتایج آزمایش در شکل b2 آمده است.

جهت برر سی تاثیر زمان تماس ماده جاذب با محلول فنل اولیه واکنش در پنج ظرف جداگانه ودر مقادیر بهینه pHو جاذب اندازهگیری گردید.در این بررسی آزمایش در زمان تماس (۴۰،۶۰،۸۰،۱۲۰،۱۶۰) دقیقه انجام گرفت و بهترین جاذب در زمان ۸۰ دقیقه بدست آمده است. (شکل c2).

در تلا شی دیگر جهت تعیین منا سب ترین غلظت محلول فنل چهار آزمایش جداگانه در غلظت های (۵۰،۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰) میلی گرم بر لیتر ازاین محلول را در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبلی مورد بررسی قرار دادیم. بهترین نتیجه در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.(شکل d2)

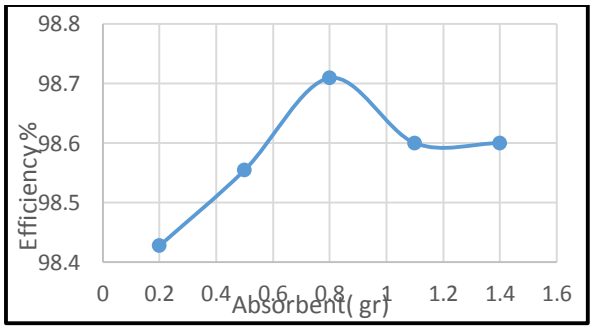
تمامی مراحل فوق بر روی خاکستر میوه گیاه زیره نیز تکرار گردید. البته در این مرحله ذکر این نکته ضروری می‌نماید که با توجه به جذب کمتر خاکستر میوه گیاه زیره نسبت به خود میوه گیاه زیره، در تمامی آزمایش ها مقدار جاذب ۱۰ برابر افزایش داده شده است.

برای ارزیابی عملکرد جذب فنل توسط ریشه گیاه زیره به صورت ارگانیک و خاکستر ریشه گیاه زیره آزمایشهای جداگانه ایی در شرایط بهینه بدست آمده ازآزمایشهای قبلی انجام شده در همین پژوهش، انجام شده است. همچنین مقایسه کارایی آنها با میوه گیاه زیره و خاکستر میوه گیاه مورد ارزیابی قرارگرفته است. (جدول۱)

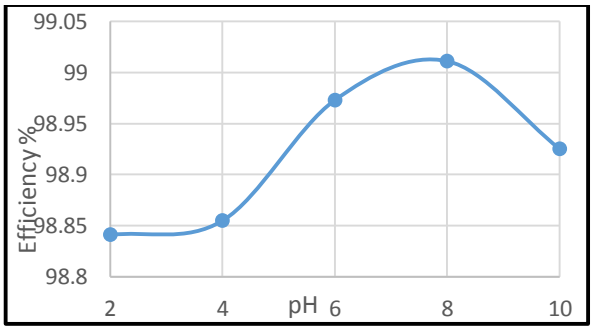
جدول ۱- مقایسه کارایی ریشه گیاه زیره وخاکستر آن با میوه گیاه وخاکستر گیاه زیره مقایسه ریشه گیاه با میوه گیاه (a)وخاکستر ریشه با خاکستر گیاه زیره(b)

b	Ash root cumin			
Concentration mg/l	pH	Absorbent gr	Time min	Absorption
200	6	11	120	98.25

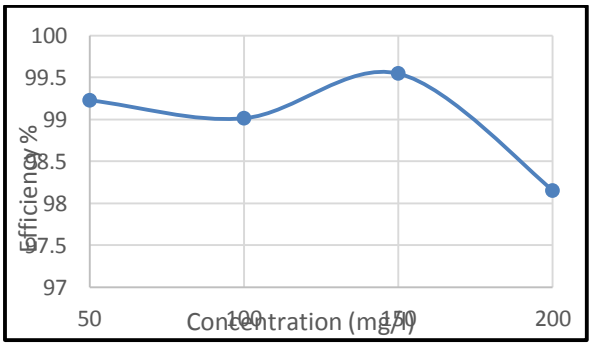
a	Root cumin			
Concentration mg/l	pH	Absorbent gr	Time min	Absorption
150	8	0.8	80	98.42



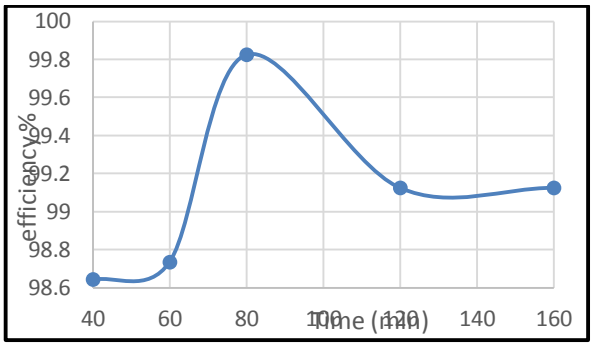
b



a



d



c

شکل ۲- بهینه سازی شرایط جذب آلاینده فنل در حضور میوه گیاه زیره برای محلول استوک فنل gr/l۱

بهینه سازی نسبت به (a) pH محلول (b) نسبت مقدارجاذب به محلول فنل (c) تغییرات زمان برهمکنش ماده جاذب و محلول حاوی فنل (d) تغییرات غلظت محلول فنل

۵- یافته‌ها

- **تاثیر پارامترهای اصلی بر روی گیاه زیره**

اثر pH در جذب فنل بر روی جاذب میوه گیاه زیره در شکل ن شان داده شده است. تغییرات pH بر راندمان حذف فنل توسط گیاه زیره، در مدت زمان ۶۰ دقیقه غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم می‌باشد

برر سی این نمودار ن شان می‌دهد با افزایش میزان pH 4 تا ۸، راندمان جذب افزایش پیدا می‌کند و راندمان جذب به حالت نزولی قرار می‌گیرد. نتایج آزمایش ها در شکل(a2) آمده است.

اثر مقدار جاذب بر روی حذف فنل در شـــکل b2 نمایش داده شده ا ست. نتایج ن شان می‌دهد که با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۶۰ دقیقه با pH=۸ افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب را افزایش می دهد. با توجه به اینکه راندمان مقدار جاذب در محدوده ۰/۸ تا ۱/۴ گرم تغییر خاصـــی نمی کند، مقدار بهینه ماده جاذب از لحاظ اقتصادی۰٫۸ گرم در نظر گرفته شده است.

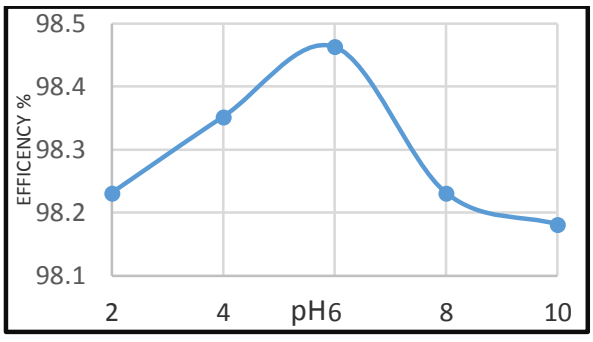
با اثر مدت زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شـــونده در شکلc2 نمایش داده شده است.بر اساس نقطه نظر داده های شکل c2 در مدت زمان بین ۴۰ تا ۶۰ دقیقه اولیه اختلاف محسـوسـی در راندمان جذب ن شان داده نمی شود.از ۶۰ تا ۸۰ دقیقه راندمان حذف به شدت افزایش می‌یابد و از ۸۰ تا ۱۲۰ دقیقه کاهش در روند جذب پدیدار می گردد.بعد از ۱۲۰ دقیقه تغییرات محسوسی دیده نمی شود. با توجه به نتایج حاصـــله می‌توان نتیجه گرفت که مدت زمان ۸۰ دقیقه با راندمان حذف ۹۹,۸۲۳ بهترین زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده می باشد.

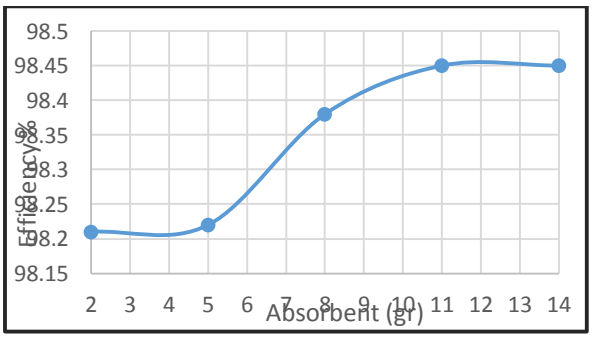
در ادامه اثر غلظت محلول اولیه فنلی در شرایط بهینه در شکل d2 نشان داده شده است، بر اساس شکل d2 در محدوده غلظت ۵۰ تا ۱۵۰ افزایش راندمان جذب مشاهده می گردد در حالیکه در غلظت های بالای ۱۵۰ کاهش قابل ملاحظه ای در راندمان جذب مشاهده می گردد.

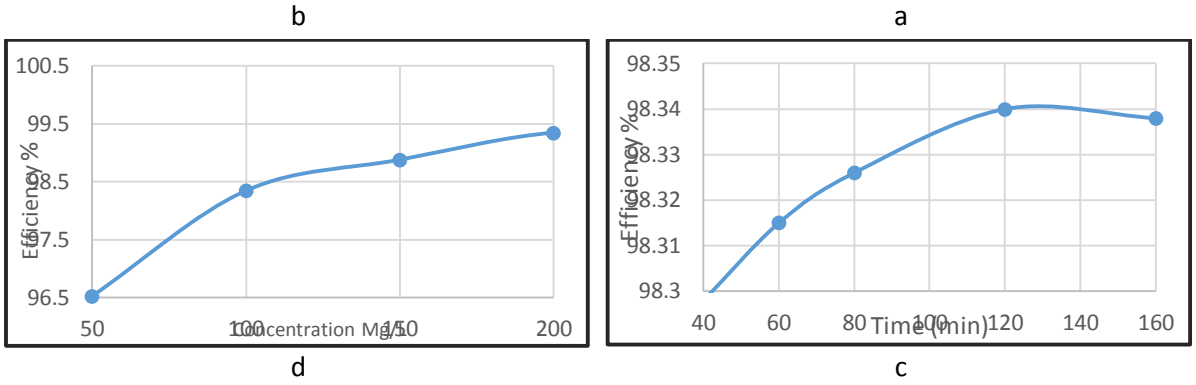
- **تاثیر پارامتر های اصلی بر روی خاکسترگیاه زیره**

تغییرات pH بر راندمان حذف فنل توسط خاکستر میوه گیاه زیره در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم و مدت زمان ۶۰ دقیقه در شکل a3 ن شان داده شده است. برر سی این نمودار نمایان می‌سـازد که با افزایش میزان pH محیط از ۴ به سـمت ۶ ، راندمان به صـــورت خطی افزایش یافته و پس از آن کاهش پیدا می کند. در میزان pH۶= ، با راندمان حذف ۹,۴۶۳ ، بهترین جذب صـــورت گرفته و افزایش بیشـــتر pH کاهش راندمان حذف فنل را به دنبال داشته است.

نتایج آزمایـ شات جذب فنل در دوزهای مختلف در شکلِ b3 ن شان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف نیز افزایش یافته است. بدین صورت که از مقدار ۱۱ گرم به بعد هرچه میزان جاذب را افزایش دهیم، تغییر محسـوسـی مشـاهده نمی‌شـود، پس از لحاظ اقتصادی بهترین راندمان جذب در حضور ۱۱ گرم ماده جاذب در

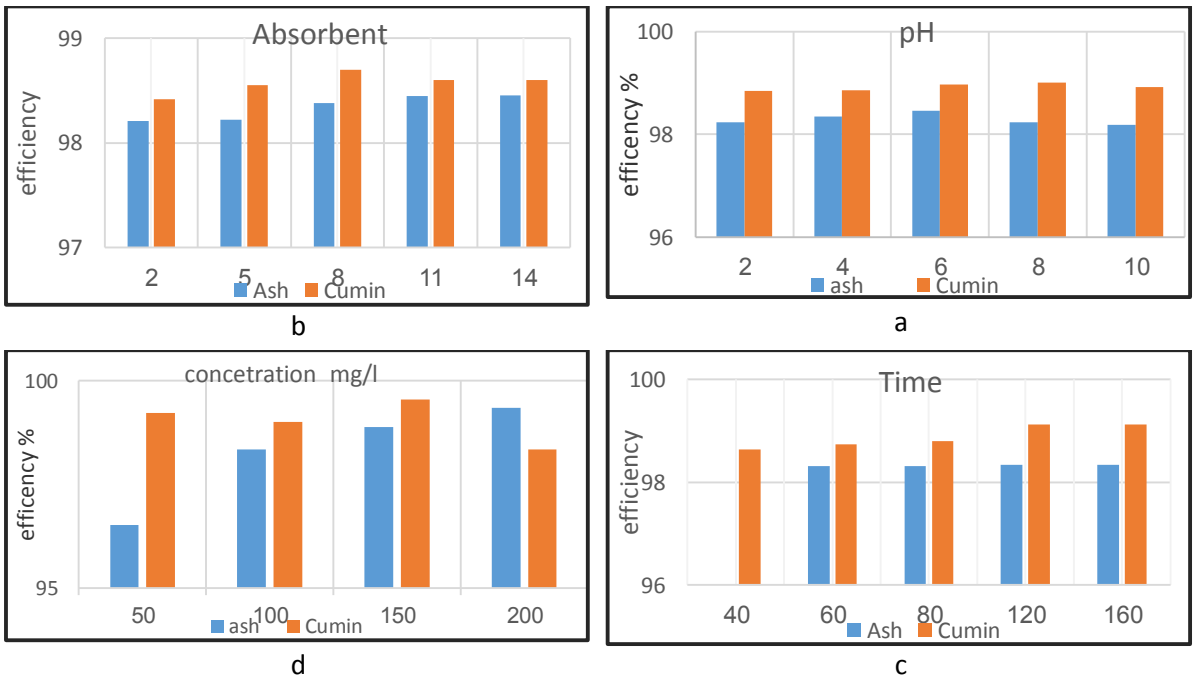






شکل۳- بهینه سازی شرایط جذب آلاینده فنل به وسیله خاکستر میوه گیاه زیره برای محلول استوک فنل ۱ gr/l
بهینه سازی نسبت به (a) pH محلول (b) نسبت مقدارجاذب به محلول فنل (c) تغییرات زمان برهمکنش ماده جاذب و محلول حاوی فنل (d) تغییرات غلظت محلول فنل

نظر گرفته شد. در تلاشی دیگر تاثیر مدت زمان تماس ماده جاذب و محلول اولیه فنل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمایشها در شکلc3 نشان داده شده است. با توجه به شکل c3با افزایش مدت زمان تماس از ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه، راندمان جذب حالتی صعودی دارد، در حالیکه بعد از زمان ۱۲۰دقیقه راندمان جذب به حالت تعادل رسیده و با افزایش زمان منحنی راندمان جذب یک حالت خطی را نشان میدهد و نشان دهنده این است که افزایش محسوسی در راندمان جذب دیده نمی شود. با توجه به نتایج بدست آمده زمان



شکل ۴- مقایسه نتایج بهینه سازی جذب فنل به وسیله میوه گیاه زیره (ستونهای نارنجی رنگ) به خاکستر میوه گیاه زیره (ستونهای آبی رنگ) برای محلول استوک فنل ۱ gr/l
[در شرایط مشابه مقایسه نتایج بهینه سازی نسبت به (a) pH محلول (b) جاذب به حاوی محلول (c) تغییرات زمان (d) تغییرات غلظت]

تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شده است. در شکل d3راندمان حذف فنل در pH=۶ و مقدار غلظت های مختلف محلول اولیه فنل در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه فنل، راندمان حذف روند صعودی را طی نموده و در بالاترین مقدار راندمان جذب ۹۹,۳۴۶ و پایین ترین مقدار در صد جذب ۹۶,۵۲۱ را نشان میدهد. با این حال با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد.

بررسی‌های انجام شده بر روی گیاه زیره و خاکستر گیاه زیره را در شرایط بهینه بدست آمده، بر روی ریشه گیاه زیره و همچنین خاکستر آن انجام گرفت. نتایج حاصل نشان داد ریشه گیاه زیره به صورت طبیعی راندمان جذب بهتری نسبت به خاک سترریه شه گیاه زیره داشته است.

٦- بحث

با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر پارامتر pH بر راندمان حذف فنل توسط میوه گیاه زیره مشاهده می گردد با افزایش میزان pH 4 تا ۸، راندمان جذب افزایش پیدا می‌کند و در pH های بالاتر از ۸ راندمان جذب به حالت نزولی قرار می‌گیرد (شکل های a1 و a2). علت این رویداد می تواند به قدرت اسیدی کم فنل مربوط باشد، بطوریکه در pH 4 تا۸ ساختمان فنل بصورت کامل حفظ می شود و پیوند اکسیژن و هیدروژن در فنل دارای طول حالت پایه خود می باشد و قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را با گروه های عاملی ماده جاذب را دارد. در pH های بالای ۸ علاوه بر اینکه طول پیوند O-H در فنل افزایش یافته و بسمت تشکیل یون فنل پیش می رود. این پدیده می تواند باعث کاهش قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی در فنلها از طریق سر هیدرژنی آنها شود. بعلاوه در pH های بالای ۸ سطح مثبت و فعال کلیه جاذب ها نیز کاهش یافته و تمایل چندانی به جذب یون فنلی حاصله نشان نمی دهد. بعلاوه گیاه زیره به دلیل ارگانیک بودن و داشتن ساختمان قطبی حاصل از ترکیبات هتروسیکلی موجود در ساختار گیاه سطح مثبت فعال‌تری نسبت به خاکسترخود دارد. با توجه به سوزاندن اندام گیاه، خاکستر آن فقط دارای ترکیبات معدنی با نقطه ذوب و جوش بالا می باشد که برهم کنش پایداری از نوع جاذبه های پیوندی با فنل برقرار نکرده و بیشتر از نوع جذب سطحی توسط ساختار معدنی خاکستر می باشد. لذا علاوه براینکه بطور کلی جذب کمتری نسبت به اندام اورگانیک گیاه از خود نشان می دهد، به تغییرات pH نیز حساستر بوده ودر pH های کمتری به حالت غیر فعال سطحی میرسند.

یکی دیگر از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر فرایند جذب، مقدار ماده جاذب است. در اینجا با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف هم افزایش می‌یابد و یک حالت صعودی شکل می‌گیرد. علت این رویدادرا می توان اینطور توضیح داد که هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد مساحت سطح بیشتر می شود و ملاحظه می‌گردد که بازده حذف فنل با افزایش مقدار اولیه جاذب افزایش می‌یابد. بیشترین راندمان حذف در گیاه زیره ۰,۲ تا ۱,۴ گرم در غلظت فنل ۱۰۰ میلی گرم برلیتر با راندمان حذف رو به افزایش ۹۸,۴۲۸ به ۹۸,۷۰۲ گرم می باشد. در حالی که در خاکستر گیاه زیره در مقادیر جاذب ۲گرم تا ۱۴ گرم، راندمان حذف از ۹۸,۲۱۲ به ۹۸,۴۵۴ افزایش دارد. این مطالعه و بررسی تجربی نشان داده شده است که گیاه زیره به علت خلل و فرج سطح آن ودارا بودن ساختار قطبی ارگانیک، بر هم کنش موثرتری با مولکول های فنل داشته و جذب بهتری نسبت به خاکستر گیاه از خود نشان می دهد. بعلاوه کاهش بهره وری جذب در هر دو مخلوط گیاه اورگانیک و خاکستر آن در نسبتهای بالا می تواند مربوط به انجام واکنشهای تعادلی جابجایی مولکولهای فنل در داخل ساختار ماده جاذب نسبت داد که می تواند منجر به رها یش آن و نشت مجدد آن به داخل محیط واکنش را سبب شود.

در پارامتر مدت زمان تماس بین جاذب و ماده جذب شونده، هرچه مدت زمان تماس بیشتر باشد رسیدن به تعادل بهتر صورت می‌گیرد. راندمان حذف در مدت زمان ۴۰ تا ۸۰ دقیقه‌ای گیاه زیره، از ۹۸,۶۴۲ به ۹۹,۸۲۳ افزایش می یابد در حالی از زمان ۸۰ تا ۱۶۰ یک حالت نزولی طی می‌کند. علت این رویداد می توتند این باشد که در گیاه زیره در دقیقه ۸۰ ، جاذب و ماده جذب شونده به حالت تعادل می‌رسند و بعد از آن تعادل به طور کامل صورت نمی‌گیرد. در خاکستر گیاه زیره نیز راندمان حذف از ۹۸,۲۹۸ به ۹۸,۳۴۰ افزایش دارد. با افزایش زمان تماس نمونه با ماده جاذب نیز همانند مربوط به قسمت اورگانیک گیاه، میزان حذف فنل افزایش می‌یابد به علاوه در زمان تماس اول سرعت جذب بالاتر بوده و فرایند جذب یک فرایند سریع است. از نتایج بدست آمده مشخص می‌شود که ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت فنل افزایش می‌یابد؛ چنانکه سرعت عبور مولکول‌های محلول به طرف ماده جذب شونده زیاد و سرعت رسیدن به تعادل بین جاذب و ماده جذب شونده بسیار بالا است و به همین دلیل با افزایش مقدار غلظت، انتقال جرم بالا می‌رود. .در گیاه زیره از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف از ۹۹/۲۲۲ به ۹۹/۵۴۰ افزایش پیدا کرده و از غلظت ۱۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش می‌یابد، دلیل این امر سرعت بالای جذب گیاه زیره است که به حالت اشباع درآمده و دیگر روند جذب را صورت نمی‌دهد. برخلاف گیاه، در خاکستر گیاه زیره از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم یک حالت صعودی وجود دارد که بازده حذف از ۹۶/۵۲۱ به ۹۹/۳۴۶ افزایش پیدا می‌کند.

۷- نتیجه‌گیری

با وجود انجام عمل جذب توسط فلزات و بازده راندمان جذب مطلوب و قابل قبول فنل توسط آنها، مواد ارگانیک نیزمی توانند نقش بسزایی درجذب آلاینده‌های آلی از آب‌های آلوده را داشته باشند. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که راندمان جذب فنل درخاکستر زیره با افزایش زمان تماس، غلظت اولیه فنل و دوز جاذب افزایش می‌یابد و بر اساس نتایج بدست آمده گیاه زیره با بازده بالاتری نسبت به خاکستر زیره باعث افزایش راندمان جذب فنل از آب آلوده می‌شود .

با توجه به دسترسی فراوان به این ماده و پتانسیل مناسبی که این جاذب در حذف آلاینده‌های فنل دارد، لذا از گیاه زیره در تصفیه فاضلاب حاوی فنل می توان استفاده نمود.

تشکر وقدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با موضوع «حذف آلاینده‌های آلی توسط خاکستر گیاه زیره» می‌باشد که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز انجام شده و بدین وسیله از این نهاد تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

1- Song B. Gong J. Xu P.2017. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals.Journal of Environment International,105:43-55.

2- Popek R.Oleksyn J.2017. Particulate matter، heavy metals and polycyclic.

3- رحمانی ع ، عسگری ق ، برجسته عسگری ف ، هدایتی کامران ا ، علیجانی ف.۹۸۳۱.برر سی حذف فنل از محلول‌های آبی با ا ستفاده از پامیس ا صلاح شده با مس. مجله علمی دا شگاه علوم پز شکی و خدمات بهدا شتی درمانی همدان، دوره هفدهم ، شماره ۴ ، زم ستان ، ۵۱-۵۳

4- شکوهی ر، موحد یان عطار ح ، جنیدی جعفری ا ، حاجیان م ، غفاری ح."برر سی رابطه بین غلظت MLSS، MLVSS و راندمان حذف فنل در سیستم لجن فعال- بیوفیلتر(BF/AS)". مجموعه مقالات دهمین همایش ملی بهداشت محیط. همدان، ۱۳۸۶

5- 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.

6- ملکی ا ، محوی ا. "کاربرد زایدات کشاورزی در حذف فنل در محیط های آبی". مجله پزشکی هرمزگان، سال دهم، شماره چهارم ، زمستان۸۵، ۳۹۳-۳۹۹.

7- جمشـــیدی ن ، ترابیان ع ، عظیمی ع ،نبی بیدهندی غ ، جعفر زاده م . "بررســـی حذف فنل از محلول آبی با اســـتفاده ازفناوری های اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته". مجله آب و فاضلاب، شماره ۴، سال ۱۳۸۸، ۲۵-۲۹.

8- Banat F, Al-Asheh S, Al-Makhadmeh L.(2004) "Utilization of Raw and Activated Date Pits for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions". Chem.Eng.Technol. 27,1,80 -86.

9- Tawfik A. Sarı A. Tuzen M.2017. Optimization of parameters with experimental design For the adsorption of mercury using polyethylenimine modified-activated carbon.Joutnal of Environment and Water ،3437(17) :30032-.5

10- Muftah H. Manal A.2017 Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater. Environ Sci Pollut Res ،13:27-.63

11- Banat F, Al-Asheh S, Al-Makhadmeh L.(2003) "Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters". Process Biochemistry. 39, 2 ,193 -202

12-زرگری ع.۱۳۱۲.گیاهان داروئی.چاپ ششم.تهران :انتشارات دانشگاه تهران

13- USDA National Nutrient Database for Standard Reference Release 28 slightly revised May, 2016

14- Ghazanfari A ,Fung J ,Panigrahi S.(2010) "Some Properties of Composites Made from Blends of Date Pits and High Density Polyethylene". Journal of Reinforced Plastics and Composites. 29,11,1743-1749.

15- Greenberg AE." Standard methods for the examination of water and wastewater 20th ed".Was`hington: American Public Health Association; 1999

16- Mane S.M, Vanjara A. K, Sawant M.R. (2005)" Removal of Phenol from Wastewater Using Date Seed Carbon". Journal of the Chinese Chemical Society. 52 , 1117-1122.

17-عزیزی ج ، یزدانی س." بررسی میزان پایداری درآمد صادراتی خرمای ایران".مجله علمی-پژوهشی

18-علوم کشاورزی، سال سیزدهم، شماره ۱،۱۳۸۶