

Original article

Efficiency of *Arachis hypogaea* Ash in Aniline Adsorption from Aqueous Solution: A Thermodynamic and Kinetic Study

Somayeh Rahdar¹Somayeh Samani²Shahin Ahmadi^{1*}

1- Instructor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

2- Instructor, Department of Occupational Health, School of Public Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

*Corresponding author: Shahin Ahmadi, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

Received: 29 November 2017

Accepted: 04 April 2018

ABSTRACT

Introduction and purpose: Aniline is a simple aromatic compound that has a wide application in various industries. This compound has mutagenic and carcinogenic properties. Given the solubility and high toxicity of aniline, the entrance of this compound into the surface and ground water can endanger human and environment and disturb aqueous species life. Regarding this, the present study was conducted to investigate the elimination of aniline from aqueous solutions by means of *Arachis hypogaea* ash.

Methods: The equilibrium adsorption level was determined as a function of the solution pH (i.e., 3, 5, 7, 9, and 11), contact time (i.e., 20-150 min), adsorbent doses (i.e., 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, and 1.5 g/L), and aniline initial concentration (i.e., 20-150 mg/L). Adsorption kinetic was assessed using pseudo first order, pseudo second order, and Elovich kinetics.

Results: According to the results, *Arachis hypogaea* ash was capable of reducing aniline by 65% at the pH of 7, initial aniline concentration of 90 mg/L, contact time of 120 min, and dosage of 0.8 g/L. Regarding the adsorption kinetics, and a second-order equation resulted in the achievement of the best fit.

Conclusion: As the finding indicated, *Arachis hypogaea* ash as an inexpensive adsorbent was a quite effective substance for the removal of aniline from water and wastewater.

Keywords: Aniline, Aqueous solutions, *Arachis hypogaea*, Kinetics

► **Citation:** Rahdar S, Samani S, Ahmadi Sh. Efficiency of *Arachis hypogaea* Ash in Aniline Adsorption from Aqueous Solution: A Thermodynamic and Kinetic Study. Journal of Health Research in Community. Winter 2018;3(4): 21-32.

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی جذب آنیلین با استفاده از خاکستر بادم کوهی از محلول‌های آبی: مطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی

چکیده

سمیه رهدار^۱
سمیه سامانی^۲
شهین احمدی^{۳*}

۱. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران
۲. مربی، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

* نویسنده مسئول: شهین احمدی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۱۵

مقدمه و هدف: آنیلین یک ترکیب ساده آروماتیک حلقوی است که سمی و سرطان‌زا بوده و کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد و با توجه به حلالیت بالا در آب‌های سطحی و زیرزمینی به وفور یافت می‌شود. ورود این ترکیب به محیط مشکلات متعددی را در پی دارد. در این راستا هدف از مطالعه حاضر حذف آنیلین با استفاده از جاذب خاکستر بادم کوهی می‌باشد.

روش کار: مقادیر جذب تعادلی تابعی از pH محلول (۹، ۷، ۵، ۳ و ۱)، زمان تماس (۱۵۰-۲۰ دقیقه)، دوز جاذب (۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۵/۲ و ۱۰/۱ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه آنیلین (۱۵۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. در این مطالعه سینتیک‌های جذب مختلفی از جمله سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و Elovich مطالعه شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که خاکستر بادم کوهی می‌تواند آنیلین را به میزان ۶۵ درصد در pH=۷، غلظت اولیه آنیلین ۹۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۸ میلی گرم در لیتر کاهش دهد. در مطالعه حاضر مدل‌های سینتیکی مختلفی برای توصیف داده‌های سینتیکی به کار رفتند که در این میان مدل سینتیکی شبه درجه دوم با نتایج منطبق بود.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که جاذب خاکستر بادم کوهی نه تنها ماده‌ای ارزان‌قیمت است؛ بلکه پارامتری مؤثر در حذف آنیلین می‌باشد.

کلمات کلیدی: آنیلین، بادم کوهی، سینتیک جذب، محلول‌های آبی

◀ **استناد:** رهدار، سمیه؛ سامانی، سمیه؛ احمدی، شهین. بررسی کارایی جذب آنیلین با استفاده از خاکستر بادم کوهی از محلول‌های آبی: مطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، زمستان ۱۳۹۶؛ ۳(۴): ۳۲-۲۱.

مقدمه

ترکیبات آروماتیک یکی از مواد شیمیایی با اهمیت در صنایع می‌باشد. معمولاً فاضلاب حاوی آمین‌های آروماتیک به‌طور

مستقیم یا غیرمستقیم به عنوان مواد ته نشین شده حاصل از آفت کش ها و حشره کش ها در آب های زیرزمینی و رودخانه ها رها می شوند [۱]. این ترکیبات بسیار سمی، سرطانزا و جهشزا بوده و حضور آن ها در فاضلاب حتی در غلظت های بسیار اندک برای زندگی آبریان خطرناک است [۲]. آمینوبنز یا آنیلین به میزان زیادی در صنایع مختلف مانند پتروشیمی، تولید لاستیک و رنگ استفاده می شود؛ بنابراین در پساب خروجی این صنایع وجود دارد [۱،۲].

آنیلین یک آلاینده سمی در آب است که به سرعت از طریق پوست جذب شده و در صورت بلع یا تنفس بخارات آن باعث سیانوزیس می شود [۳]. مشتقات آنیلین نیز می توانند به صورت مستقیم (از طریق فاضلاب صنایع) و غیرمستقیم (از طریق تجزیه ترکیبات آلی) وارد محیط زیست شوند؛ بنابراین حذف آنیلین از آب و فاضلاب ضروری می باشد [۴،۵].

فرایندهای متداول تصفیه پساب های حاوی آنیلین شامل روش هایی مانند: جذب با کربن فعال، اسمز معکوس، فرایند انعقاد و الکتروفتون و روش های بیولوژیکی است که معمولاً حذف کامل آنیلین و مشتقات آن توسط این فرایندها مشکل و پرهزینه می باشد [۶-۸]. جذب سطحی یکی از روش های اقتصادی است که به عنوان یک روش مورد تأیید برای جداسازی مواد آلی از آب به شمار می رود. کربن فعال کاربرد زیادی در تصفیه آب دارد؛ اما احیای کربن فعال و هزینه بالای این کار استفاده از آن را محدود کرده است [۹].

مطالعات بسیاری در ارتباط با جاذب های ارزان قیمت مانند گیاه عدسک آبی، هسته بنه و غیره انجام شده اند. در سال های اخیر جاذب های گیاهی به علت در دسترس و ارزان بودن، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته اند [۸،۱۰،۱۱].

بادام نوعی میوه است که درخت آن بومی نواحی خاورمیانه و جنوب آسیا می باشد [۱۱]. بلندی این درخت به ۶ تا ۸ متر می رسد و برگ های آن ساده، بیضی باریک، نوک تیز و کمی موج دار

بوده و گل های آن صورتی رنگ است. بادام دارای دو نوع اصلی می باشد: بادام شیرین و بادام تلخ [۱۲]. بادام کوهی میوه ای با نام علمی *Arachis hypogaea* است. پوست بادام به عنوان یک ماده طبیعی در مقادیر بالا در دسترس می باشد [۱۲،۱۳]. بادام دارای یک پوسته بیرونی و یک پوشش درونی سخت است که دانه (مغز) در درون آن قرار می گیرد [۱۳]. در سال های اخیر برای افزایش ظرفیت جذب شونده ها از مواد شیمیایی از قبیل هیدروکسید پتاسیم، کلرید روی، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده شده است [۱۴]. خاکستر بادام کوهی به عنوان یک جاذب موثر تهیه شده با اسید کلریک اصلاح گردید. با توجه به اینکه تاکنون پژوهشی در رابطه با حذف آنیلین با استفاده از خاکستر پوست بادام کوهی انجام نشده است، پژوهش حاضر با هدف بررسی مطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی حذف آنیلین توسط خاکستر بادام کوهی از محلول های آبی انجام شد.

روش کار

آنیلین خریداری شده با فرمول شیمیایی $C_6H_5NH_2$ و درجه خلوص ۹۹ درصد دارای وزن مولکولی ۹۳/۱۳ میلی گرم بر مول می باشد. کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

مشخصات جاذب

سطح ویژه جاذب با کمک آزمایش BET (Brunauer Emmett Teller) توسط دستگاه Gemini 2375 ساخت شرکت Micromeritics (کشور آمریکا) انجام شد.

روش آماده سازی جاذب

پوست بادام کوهی از شهر زابل جمع آوری گردید و به

آزمایشگاه انتقال داده شد. در ابتدا پوست بادم کوهی برای زدودن آلودگی‌های احتمالی شسته شد و تا اندازه تقریبی ۱ سانتی‌متر مربع خرد گردید. سپس با استفاده از آب دیونیزه آبکشی شد و به مدت ۱۲ ساعت داخل فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. جهت به‌دست‌آوردن جاذب اصلاح‌شده، پوست بادم کوهی به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید کلریک ۳۰ درصد حجمی قرار داده شد. در مرحله بعد، محلول مجدداً به مدت ۱۲ ساعت درون آون در دمای ۱۰۵ درجه سلیسوس قرار گرفت و در ادامه به مدت سه ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. خاکستر حاصل با استفاده از هاون چینی خرد گردید و دانه‌های به‌دست‌آمده توسط الک‌های استاندارد (ASTM American Society for Testing and Materials) ۶۰ و ۲۰۰ مش قطر در محدوده ۰/۰۷۵۵-۰/۲۵ میلی‌متر دانه‌بندی شدند [۱۱].

روش انجام آزمایش

آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به‌صورت ناپیوسته و با تغییر پنج متغیر شامل: pH اولیه نمونه‌ها (۹، ۷، ۵، ۳ و ۱۱)، مقدار دوز جاذب (۱/۴، ۱/۸، ۱/۵، ۱ و ۲)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنیلین (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۳۵، ۴۵ درجه سانتی‌گراد) براساس روش استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت [۸، ۱۱].

ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آنیلین در آب مقطر تهیه شد و سپس منحنی استاندارد آنیلین رسم گردید. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ نرمال استفاده گشت و برای کار در سیستم ناپیوسته، یک ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری به کار گرفته شد. در هر بار آزمایش جاذب، حجم مشخصی از محلول آنیلین با غلظت معین به داخل ارلن اضافه گردید، شرایط مورد نظر تنظیم شد، دوز خاصی از

جاذب به آن اضافه گشت و در نهایت در هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه مخلوط شد. سنجش pH با استفاده از دستگاه pH متر MIT65 ساخت ایران و غلظت باقی‌مانده آنیلین توسط دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۰۰ نانومتر قرائت گردید [۸]. علاوه‌براین، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: Scanning Electron Microscope) جهت عکس‌برداری از سطوح جاذب استفاده شد (مدل HITACHI ModelS-3000H). برای تعیین درصد حذف و ظرفیت جذب آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر بادم کوهی نیز از فرمول زیر بهره گرفته شد [۱۵، ۱۶]:

$$R(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

که در این رابطه Q_e = ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 = غلظت اولیه آنیلین بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e = غلظت آنیلین در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، M = جرم جاذب بر حسب گرم و V = حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد. معیار استاندارد تمامی داده‌های آزمایش مطابق با معادله زیر محاسبه گردید:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i + \mu)^2}$$

آزمایش برای تعیین pH_{zpc}

۵۰ میلی‌لیتر از نیترات پتاسیم (۰/۰۱ M) در ظروف شیشه‌ای ریخته شد و pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۴ به وسیله اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم گردید. در مرحله بعد ۰/۲ گرم از خاکستر بادم کوهی به هر کدام از ظروف مورد نظر اضافه گشت و بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه گذاشته شد. پس از سپری‌شدن ۲۴ ساعت، pH نهایی محلول با استفاده از

pH متر اندازه گیری گردید [۸،۱۳].

$$Q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\beta \alpha) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

مطالعه سینتیک جذب

مطالعه ترمودینامیکی: جهت مطالعه ترمودینامیکی فرایند جذب، سه پارامتر اصلی ترمودینامیکی باید تعیین مقدار گردند که این سه پارامتر اساسی عبارت هستند از: آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، انرژی آزاد استاندارد (ΔG^0) و آنتروپی استاندارد (ΔS^0). مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 با استفاده از روابط زیر محاسبه می گردند [۲۱]:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

در این روابط R = ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر مول کلوین)، T = درجه حرارت محلول بر حسب کلوین و k_c (لیتر بر گرم) = نسبت مقدار آنیلین جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم به مقدار باقی مانده آنیلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر است. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 از طریق رسم نمودار خطی $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ که به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله خطی نمودار مذکور می باشند، به دست می آیند. مقدار ΔG^0 نیز از طریق رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

یافته ها

مشخصات جاذب

جاذب خاکستر بادم کوهی مورد استفاده دارای سطح ویژه ۲۰ متر مربع در هر گرم بوده و از سطح ویژه مناسبی برای جذب برخوردار می باشد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، جاذب تهیه شده دارای تخلخل بالایی است. در نمودار ۱ مقدار pH_{zpc} محاسبه شده برای خاکستر بادم کوهی معادل ۶/۴ می باشد.

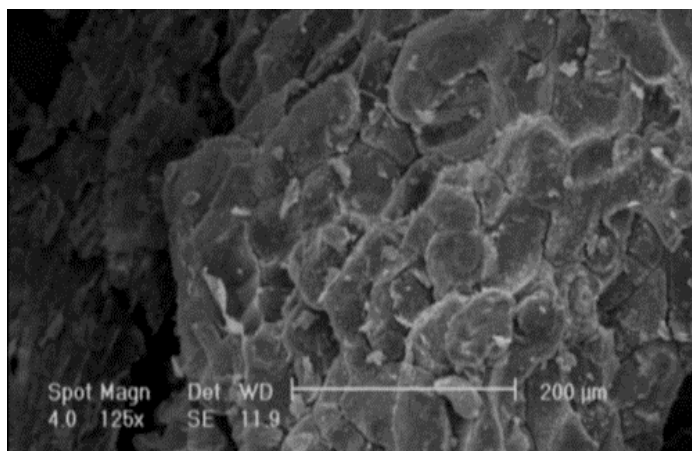
برای ارزیابی مکانیسم جذب، ثابت های جذب سطحی را می توان با استفاده از معادله سینتیک مرتبه اول بر مبنای ظرفیت جامد و معادله سینتیک مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می باشد تعیین کرد. ضرایب مدل های سینتیکی توسط روش های خطی سازی مناسبی به دست می آیند. از سینتیک شبه درجه اول سینتیک جذب برای تعیین مکانیزم کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیزم های نفوذ استفاده می گردد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می شود [۱۷،۱۸]:

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

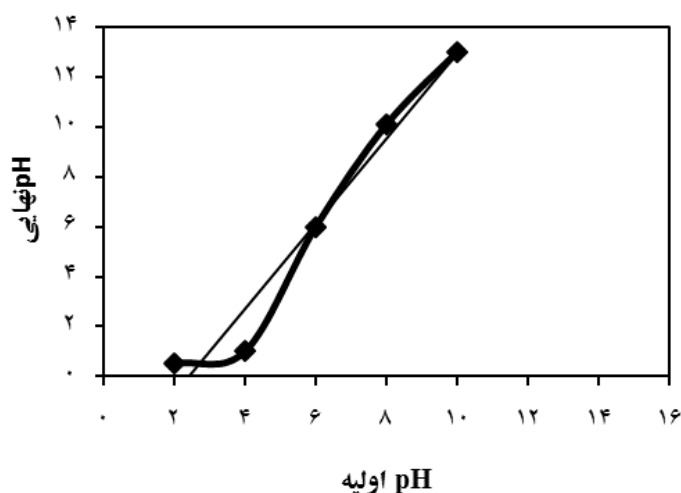
q و q_{eq} (میلی گرم بر گرم) مقدار آنیلین جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل هستند و K_1 ثابت سینتیک مرتبه اول (دقیقه) می باشد. با فرض خطی بودن تغییرات، K_1 از شیب نمودار $\ln(q_{eq} - q)$ در مقابل t تعیین می شود. در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب به وسیله جذب شیمیایی قابل کنترل می باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب آنیلین بر روی خاکستر بادم کوهی به صورت زیر است [۱۹،۲۰]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (4)$$

معادله شبه درجه دوم از نمودار $\frac{t}{q}$ در مقابل t به دست می آید. K_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم (میلی گرم بر دقیقه) گرم) می باشد. q_{eq} و K_2 از طریق شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می شوند. معادله Elovich از نمودار $\ln t$ در مقابل q_e به دست می آید. β و α ثابت سینتیک می باشند [۹].



شکل ۱: عکس SEM از جاذب خاکستر بادام کوهی



نمودار ۱: منحنی pH_{zpc} خاکستر بادام کوهی

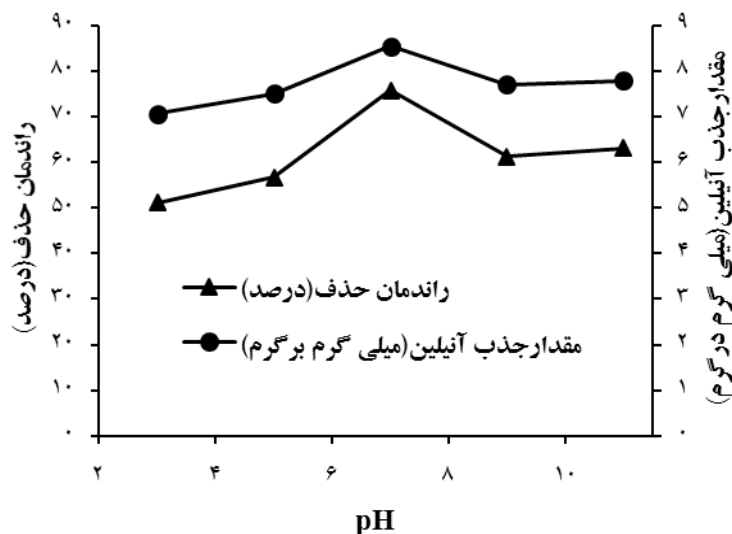
تأثیر pH در جذب آنیلین

در این مطالعه اثر pH بر ظرفیت جذب آنیلین توسط خاکستر بادام کوهی در گستره pH معادل ۳-۱۱ حاوی غلظت اولیه آنیلین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر برای مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۲ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود جذب آنیلین توسط خاکستر بادام کوهی با افزایش مقدار pH از ۳ به ۷ افزایش یافته است که بر این اساس راندمان ۷۵ درصد و مقدار آنیلین جذب شده به ازای جرم جاذب ۸/۵۴ میلی گرم بر گرم

برای $pH=7$ به دست آمد.

تأثیر دوز جاذب بر جذب آنیلین

به منظور تعیین اثر دوز جاذب، مقدار ۰/۱-۱/۵ گرم بر لیتر جاذب برای آزمایش های جذب مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۳ ارائه شده است. در این مرحله راندمان حذف آنیلین با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۸ گرم بر لیتر به سرعت افزایش یافت و با افزایش بیشتر دوز جاذب از ۰/۸ به ۱/۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف با شیب کمتری کاهش پیدا کرد. از سوی دیگر با افزایش دوز



نمودار ۲: اثر pH اولیه بر میزان جذب آتیلین با استفاده از خاکستر بادم کوهی (غلظت اولیه آتیلین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر؛ مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه)



نمودار ۳: اثر دوز جاذب بر میزان حذف آتیلین با استفاده از خاکستر بادم کوهی (غلظت اولیه آتیلین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH=۷؛ مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

تأثیر غلظت اولیه بر جذب آتیلین

اثر غلظت اولیه آتیلین بر میزان جذب توسط خاکستر پوست بادم در نمودار ۴ نشان داده شده است. هنگامی که غلظت اولیه آتیلین افزایش می یابد، درصد حذف در ابتدا افزایش یافته و سپس کاهش

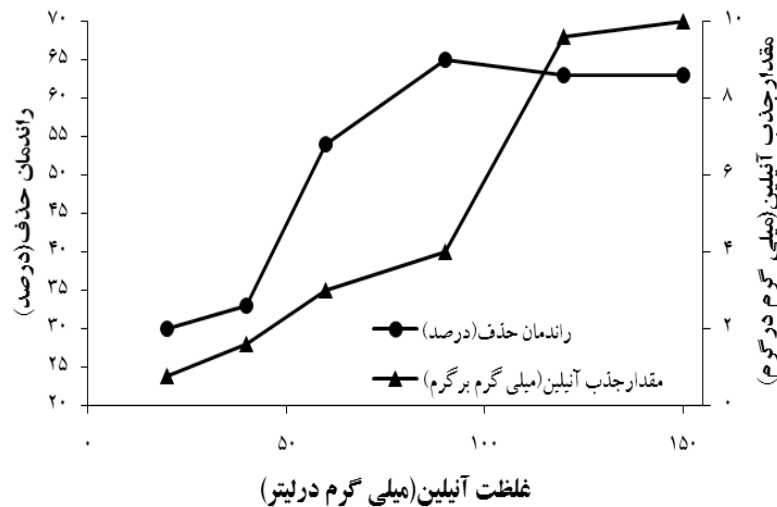
جاذب، مقدار آتیلین جذب شده به ازای جرم جاذب کاهش یافت. شایان ذکر است که راندمان حذف آتیلین بر روی خاکستر بادم کوهی معادل ۸۵ درصد در دوز جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر بود و پس از آن افزایش چشمگیری در راندمان حذف مشاهده نشد.

لیتر، راندمان حذف از ۶۵ به ۶۳ درصد کاهش می‌یابد.

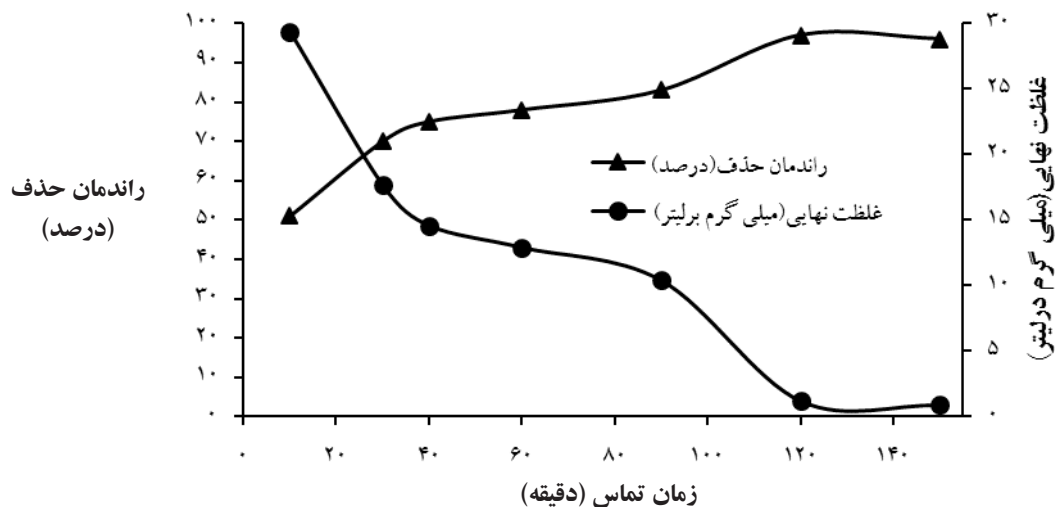
پیدا می‌کند. در مقابل با افزایش غلظت اولیه آنیلین، مقدار آنیلین جذب شده نیز افزایش می‌یابد. از سوی دیگر هنگامی که غلظت اولیه آنیلین از ۲۵ به ۹۰ میلی گرم بر گرم می‌رسد، راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند و با افزایش غلظت اولیه آنیلین از ۹۰ به ۱۵۰ میلی گرم بر

تأثیر زمان تماس بر جذب آنیلین

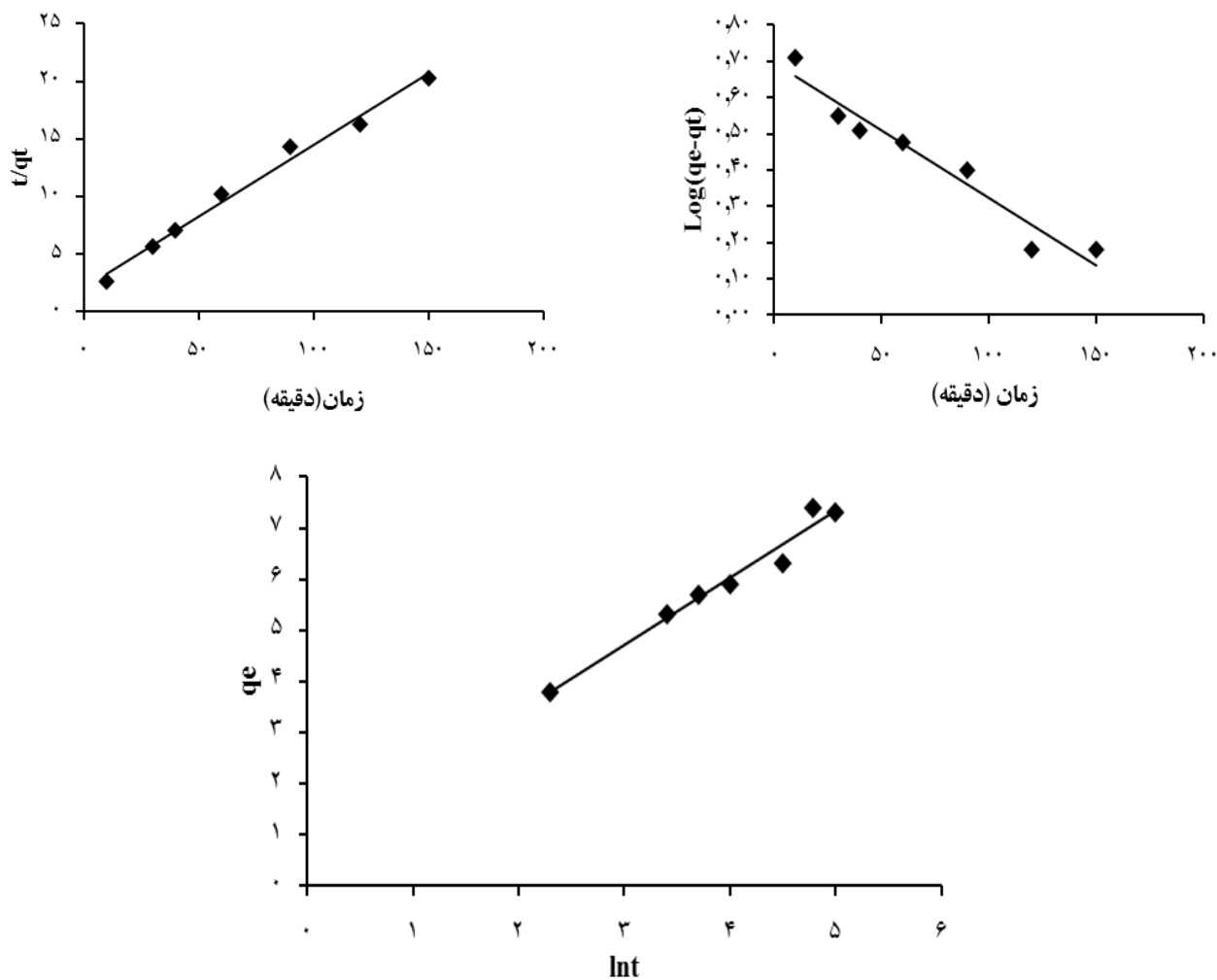
نمودار ۵: تأثیر زمان تماس بر جذب آنیلین روی خاکستر بادام



نمودار ۴: اثر غلظت اولیه آنیلین بر میزان حذف آن با استفاده از خاکستر بادام کوهی (دوز جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر؛ pH=۷؛ مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه)



نمودار ۵: اثر زمان تماس بر میزان حذف آنیلین با استفاده از خاکستر بادام کوهی (دوز جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر؛ pH=۷؛ غلظت اولیه آنیلین ۹۰ میلی گرم بر لیتر)



نمودار ۶: سنتیک جذب مرتبه اول، دوم و Elovich جذب آنیلین بر روی خاکستر بادم کوهی

اطلاعات به دست آمده از نتایج محاسبات سنتیک جذب در جدول ۱ ارائه شده است. باید عنوان نمود که مطالعه سینتیک جذب برای پیش‌بینی سرعت جذب و طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید می‌باشد.

سه پارامتر ترمودینامیکی جذب آنیلین بر خاکستر بادم کوهی در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر ΔH^0 مثبت و برابر با $87/7$ کیلوژول بر مول می‌باشد. مقادیر ΔG^0 نیز برای هر سه دما، مثبت و به ترتیب معادل $2/9$ ، $5/37$ و

کوهی را نشان می‌دهد که ظرفیت جذب و درصد حذف آنیلین در ابتدای فرایند و تا مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند و پس از آن با شیب کمتری افزایش راندمان ادامه می‌یابد و در ۱۵۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. شایان ذکر است که در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف معادل ۹۷ درصد و میزان آنیلین جذب شده به ازای جرم جاذب برابر با $7/4$ میلی گرم بر گرم به دست آمد. در نمودار ۶ سنتیک جذب مرتبه اول، دوم و Elovich نشان داده شده است.

جدول ۱: ضرایب ثابت و همبستگی سنتیک‌های جذب در جذب آنیلین بر روی خاکستر بادام کوهی

نوع سنتیک	پارامترها	غلظت آنیلین (میلی گرم بر لیتر)
درجه اول	K_1	۰/۰۰۸
	q_e	۴/۹۵
	R^2	۰/۹۴
	SD	۰/۱۸۱
درجه دوم	K_2	۰/۰۰۷
	q_e	۸
	R^2	۰/۹۹
	SD	۰/۹
Elovich	A	۱/۷۲
	β	۰/۷۶۵
	R^2	۰/۹۶۸
	SD	۱/۱

جدول ۲: ضرایب ترمودینامیک در جذب آنیلین بر روی خاکستر بادام کوهی

دما (کلوین)	ΔH^0 (کیلوژول بر مول)	ΔS^0 (کیلوژول بر مول کلوین)	ΔG^0 (کیلوژول بر مول)
۲۹۸			۱۳۷/۹
۳۰۸	۸/۸۷	-۰/۴۳۳	۱۴۲/۲
۳۱۸			۱۴۶/۵

۱۴۶/۱۴۲ کیلوژول بر مول است.

بحث و نتیجه گیری

تغییر pH محلول منجر به شارژ مثبت یا منفی جاذب می شود و

این امر بر عملکرد جذب تأثیر می گذارد [۲۲]. این درحالی است که pH بر بار الکتریکی سطح جاذب اثر گذار می باشد؛ بنابراین میزان بارهای مختلف در pH گوناگون بر فرایند جذب تأثیر می گذارند [۲۳]. از آنجایی که pH_{pzc} آنیلین معادل ۴/۶ می باشد، میزان pH_{pzc} به دست آمده برای خاکستر بادام کوهی معادل ۶/۴ می باشد. در pH پایین تر از pH_{pzc} ، جاذب دارای بار مثبت است و در pH پایین تر از ۴/۶، آنیلین به صورت یون مثبت وجود دارد. باید خاطرنشان ساخت که pK_a کمتر از ۴/۷۵ آنیلین تبدیل به یون آنیلنیوم می شود؛ بنابراین پروتون ها با یون های آنیلین برای کسب مکان های جذب رقابت می کنند؛ اما در محدوده خنثی، جاذبه الکترواستاتیکی بین یون های منفی آنیلین و سطح دارای بار مثبت جاذب افزایش یافته و در نتیجه بازدهی حذف نیز افزایش پیدا می کند [۲۴]. همچنین در $pH=8-11$ میزان OH^- افزایش یافته و رقابت بین آن ها و آنیون ها زیاد می شود و به دلیل نیروی دافعه ناشی از هم نام بودن بارهای منفی جاذب و آنیون های آنیلین، بازده حذف آن کاهش پیدا می کند [۲۰، ۸]. نتایج بررسی مقادیر مختلف جاذب، بیشترین مقدار جذب را در مقدار جاذب ۰/۸ گرم نشان می دهد. افزایش جذب با افزایش میزان جاذب به میزان مکان های جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در مقادیر بالاتر مربوط است [۲۱]. در مقدار بسیار پایین جاذب، سطح جاذب به سرعت با یون های آنیلین اشباع شده و میزان آنیلین باقی مانده در محلول زیاد می باشد؛ بنابراین با افزایش دوز جاذب، میزان جذب یون های آنیلین افزایش پیدا می کند. شایان ذکر است که در میزان جاذب ۰/۱ گرم، میزان حذف بسیار پایین بوده و تعادل سریع تر حاصل می شود [۲۵، ۸].

نتایج نمودار ۵ بیانگر آن است که راندمان حذف آلاینده آنیلین در ۱۲۰ دقیقه بیشترین افزایش را داشته و در زمان ۱۵۰ دقیقه به تعادل می رسد. در ابتدای فرایند جذب مکان های جذب فراوانی در دسترس است و یون های آنیلین به آسانی در این مکان ها جذب می شوند [۲۶، ۲۲].

مثبت به دست آمده برای دماهای مختلف نشان دهنده این واقعیت است که واکنش به صورت خود به خودی انجام پذیر نمی باشد. ΔS منفی به دست آمده نیز حاکی از کاهش بی نظمی در واکنش و نیز در بازده در اثر افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب می باشد.

نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب خاکستر بادم کوهی در حذف آلانینده آنیلین از پساب سنتتیک در مقادیر مختلف pH، غلظت جاذب و زمان های مختلف مؤثر است و شرایط بهینه حذف در غلظت اولیه آنیلین (میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (دقیقه)، pH (برابر) و دوز جاذب (گرم بر لیتر) می باشد. بررسی سنتتیک نیز حاکی از آن بود که جذب آنیلین بر روی خاکستر بادم کوهی از سنتتیک درجه دوم کاذب تبعیت می کند.

قدردانی

مقاله حاضر بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب در مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی زابل به شماره ۱۳۹۶۳ می باشد. بدین وسیله نویسندگان از حمایت های این مرکز تشکر و قدردانی می نمایند.

References

1. Tang H, Li J, Bie Y, Zhu L, Zou J. Photochemical removal of aniline in aqueous solutions: switching from photo catalytic degradation to photo- enhanced polymerization recovery. J Hazard Mater 2010; 175(1-3):977-84.
2. Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separat Purif Technol 2006; 50(3):365-72.
3. Kord Mostafapoor F, Ahmadi S, Balarak DA, Rahdar SO. Comparison of dissolved air flotation process Function for aniline and penicillin G removal from aqueous solutions. Avicenna J Clin Med 2016; 23(4):360-9.
4. Han Y, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separat Purif Technol 2005; 50(3):365-72.
5. Ahmadi S, Kord Mostafapour F. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions by Pistacia atlantica (Baneh) shells: isotherm and kinetic studies. J Sci Technol Environ Inform 2017; 5(1):327-35.

6. Goncharuk VV, Kucheruk DD, Kochkodan VM, Badekha VP. Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. *Desalination* 2002; 143(1):45-51.
7. Pithan F, Staudt-Bickel C, Lichtenthaler RN. Synthesis of highly fluorinated copolyimide membranes for the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation. *Desalination* 2002; 148(1-3):1-4.
8. Chengbin X, Jun N, Hai Y, Xudong S, Jiye HU. Biodegradation of aniline by a newly isolated *Delftia* sp. XYJ6. *Chin J Chem Engin* 2009; 17(3):500-5.
9. Ahmadabadi M, Rahdar S, Taghavi M. Evaluation of basic red 18 removals from aqueous solution using peanut shell ash. *J Health Chimes* 2016; 4(2):21-31.
10. Zazouli MA, Balarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified *Lemna minor*: adsorption isotherm and kinetics study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(109):195-204 (Persian).
11. Horvat T, Vidaković-Cifrek Ž, Oreščanin V, Tkalec M, Pevalek-Kozlina B. Toxicity assessment of heavy metal mixtures by *Lemna minor* L. *Sci Total Environ* 2007; 384(1-3):229-38.
12. Rahdar S, Ahmadi S, Shahraki Zad H. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions using *Prunus Dulcis* (Almond): equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Int J Innovat Sci, Engin Technol* 2017; 9(9):130-5.
13. Thebo N, Simair A, Sheikh W, Abbasi AR, Nizamani H. Clinical study of the *Prunus dulcis* (Almond) shell extract on tinea capitis infection. *Nat Prod Chem Res* 2014; 2(3):2-5.
14. Ahmadi S, Bazrafshan E, Kord Mostafapour F. Treatment of landfill leachate using a combined Coagulation and modify bentonite adsorption processes. *J Sci Engin Res* 2017; 4(2):58-64.
15. Ahmadi S, Mostafapour FK. Survey of efficiency of dissolved air flotation in removal penicillin G potassium from aqueous solutions. *Br J Pharm Res* 2017; 15(3):1-11.
16. Ahmadi S, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E. Removal of aniline and from aqueous solutions by coagulation/flocculation-flotation. *Chem Sci Int J* 2017; 18(3):1-10.
17. Ahmadi S, Kord Mostafapoor F. Adsorptive removal of Bisphenol A from aqueous solutions by *Pistacia atlantica*: isotherm and kinetic studies. *Pharm Chem J* 2017; 4(2):1-8.
18. Ibrahim MB, Sani S. Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves. *Open J Phys Chem* 2014; 4(4):139-46.
19. Samadi MT, Kashitarash EZ, Ahangari F, Ahmadi S, Jafari SJ. Nickel removal from aqueous environments using carbon nanotubes. *Water Wastewater* 2013; 24(2):38-44.
20. Ahmadi S, Kord Mostafapour S. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of COD from landfill leachate: Kinetic Study. *J Sci Engin Res* 2017; 4(6):103-8.
21. Suyamboo BK, Perumal RS. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of a basic dye by *Citrullus lanatus* rind. *Iran J Energy Environ* 2012; 3(1):23-34.
22. Bazarafshan E. Efficiency of combined processes of coagulation and modified activated bentonite with sodium hydroxide as a biosorbent in the final treatment of leachate: kinetics and thermodynamics. *J Health Res Community* 2017; 3(3):6.
23. Sarvani R, Damani E, Ahmadi S. Adsorption isotherm and kinetics study: removal of phenol using adsorption onto modified *Pistacia mutica* shells. *Iran J Health Sci* 2018; 6(1):33-42.
24. Ahmadi S, Banach A, Mostafapour FK, Balarak D. Study survey of cupric oxide nanoparticles in removal efficiency of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution: adsorption isotherm study. *Desalin Water Treat* 2017; 89:297-303.
25. Khoshnamvand N, Ahmadi S, Mostafapour FK. Kinetic and isotherm studies on ciprofloxacin an adsorption using magnesium oxide nanopartices. *J Appl Pharm Sci* 2017; 7(11):79-83.
26. Sun D, Zhang X, Wu Y, Liu X. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *J Hazard Mater* 2010; 181(1-3):335-42.
27. Taherkhani F, Leili M, Azar MT, Faradmali J. The optimization of aniline adsorption from aqueous solutions by raw Bentonite and Bentonite modified with cationic surfactants using the Taguchi model. *Sci J Hamadan Univ Med Sci* 2015; 22(1):55-64.
28. Rahdar S, Ahmadi S. Removal of phenol and aniline from aqueous solutions by using adsorption on to *Pistacia terebinthus*: study of adsorption isotherm and kinetics. *J Health Res Community* 2017; 2(4):35-45.