

Efficiency Assessment of Chitosan Graphene Oxide Composite in Aniline Removal from Aqueous Solutions

F. Azadbakht¹, R. Rezaei Kalantar², A. Esrafil³, S. Shojaeyan¹, M. Yegane Badi¹, M. Gholami ^{*2}

1. MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health,
Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health,
Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School
of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* E-mail: gholamim@iums.ac.ir

Received: 2 Sep 2018 ; Accepted: 30 Jan 2019

ABSTRACT

Background and Objectives: Aniline is a toxic compound characterized by high solubility in water (3.5 percent; 35000 mg/L) leading to increased presence risk of aniline in wastewater. The presence of this compound in the blood causes the formation of met hemoglobin and prevent oxygen uptake and plays a key role in chemical asphyxiation, moreover, it has been thought as a carcinogenic risk factor to humans. Therefore, this study aims to synthesizes chitosan graphene oxide and determine the usefulness of using this absorbent to remove aniline from aqueous solutions.

Methods: Chitosan Graphene Oxide (CGO) which was prepared from graphite powder by adapting the procedure used by Hummer, doped with chitosan and the characterization of CGO were determined by Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Powder Diffraction (XRD). To optimize the conditions, parameters including adsorbent dosage (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.25 and 1.5 g/L), pH (2, 4, 6, 8, 10), contact time (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 min) and aniline concentrations (50, 100, 150, 200 and 300 mg/L) were evaluated in a total of 126 tests. Finally Chitosan Graphene Oxide was used for aniline removal from aqueous solutions.

Results: The results of present study showed that with increase in contact time and absorbent dosage and with decrease in aniline concentration, removal efficiency tend to increase. PH=6, time=30 min, absorbent dose=1 g/L and concentration of aniline=50 mg/L were obtained as optimum conditions. Under optimum condition (pH=6, time=30 min, absorbent dose=1 g/L and concentration of aniline=50 mg/L) the highest efficiency of aniline removal is %93.14. The adsorption isotherm showed that absorption process correlates well with Langmuir adsorption isotherm ($R^2 > 0.9996$). Reaction kinetics complies with Pseudo-second order model with correlation coefficient of ($R^2 = 0.9799$). In the study of thermodynamics, negative values of ΔH° and ΔG° respectively illustrate that reactions are exothermic and spontaneous.

Conclusion: chitosan graphene oxide composite has the ability to remove aniline effectively from aqueous solutions. And also it can be used as an efficient adsorbent for related aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Aniline, Chitosan graphene oxide

ارزیابی کارایی کامپوزیت کیتوزان گرافن-اکساید در حذف آنیلین از محلول‌های آبی

فاطمه آزادبخت^۱، روشنگر رضایی کلانتری^۲، علی اسرافیلی^۳، سمیرا شجاعیان^۱، مجتبی یگانه بادی^۱، میترا غلامی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۲ استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۴ کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۶/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۰

چکیده

مقدمه: آنیلین ترکیبی سمی است که دارای حلالیت بالا در آب (به میزان ۳/۵ درصد (۳۵۰۰۰ mg/l) می‌باشد، این امر سبب افزایش خطر حضور آن در فاضلاب می‌شود. حضور این ترکیب در خون باعث تشکیل مت هموگلوبین و جلوگیری از جذب اکسیژن و نهایتاً خفگی شیمیایی می‌گردد و همچنین احتمال سرطان‌زا بودن آن برای انسان وجود دارد. از این رو هدف از این مطالعه، سنتز کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید (CGO) و استفاده از آن به عنوان جاذب برای حذف آنیلین از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: سنتز گرافن اکساید (GO) با استفاده از پودر گرافیت با روش اصلاح شده Hummers انجام گرفت و با پودر کیتوزان دوپ گردید و مشخصات کامپوزیت سنتز شده با انجام آنالیزهای میکروسکپ الکترونیکی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (Fourier transform infrared spectroscopy)، طیف پراکنش پرتو ایکس (X-ray Diffraction (XRD)) تعیین گردید. برای بهینه سازی شرایط، تاثیر پارامترهای دوز جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ گرم بر لیتر)، pH (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت آنیلین (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) و دما (۲۰، ۳۵ و ۵۰ درجه سانتیگراد) بررسی شد و در مجموع تعداد ۱۲۶ آزمایش انجام گردید. در نهایت کامپوزیت سنتز شده کیتوزان گرافن اکساید جهت حذف آنیلین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج آزمایشات جذب نشان داد با افزایش زمان تماس و دوز جاذب و کاهش غلظت آلاینده راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. در شرایط بهینه (pH=۶، ۳۰ min زمان، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر و غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) بالاترین راندمان ۹۳/۱۴ درصد می‌باشد. بررسی روابط ایزوترم جذب نشان داد فرآیند جذب از مدل لانگمویر ($R^2=0.9996$) تبعیت می‌کند. سینتیک واکنش از مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ($R^2=0.9799$) پیروی می‌کند. در بررسی ترمودینامیک واکنش مقادیر منفی برای (ΔH) نشان دهنده گرمازا بودن و مقادیر منفی (ΔG) نمایانگر خودبه خودی بودن واکنش می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج این بررسی نشان داد، کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید سنتز شده در این مطالعه توانایی جذب مؤثر آنیلین از محلول های آبی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و کار آمد جهت تصفیه محلول های آبی مربوطه مورد استفاده قرار گیرد.

مقدمه

آنیلین یا آمینوبنزن یک ترکیب آلی می‌باشد که به عنوان ماده خام در کارخانجات تولید لاستیک، پلاستیک، داروسازی، مواد رنگی، رنگرزی، صنایع پتروشیمی و صنایع شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.^۱ آنیلین که شامل یک حلقه بنزنی متصل به گروه عاملی NH_2 است، بی‌رنگ، روغنی، با قابلیت اکسید شدن سریع در هوا و قابلیت شعله‌ور شدن سریع می‌باشد، همچنین در غلظت‌های پایین ایجاد بو و طعم نامطبوع در آب می‌نماید. این ترکیب در دسته آلاینده‌های اصلی برای محیط‌زیست به شمار می‌رود و از طریق غذا، آب، هوای آلوده و پوست وارد بدن انسان می‌شود که احتمال سرطان‌زا بودن آن برای انسان وجود دارد و باعث افزایش خطر سرطان مثانه می‌شود.^{۲،۳} و همچنین ایجاد تومورهای سرطانی در حیوانات می‌نماید.^۴ حضور این ترکیب در خون باعث تشکیل مت‌هموگلوبین و جلوگیری از جذب اکسیژن و نهایتاً خفگی شیمیایی می‌گردد.^۱ به علاوه، این ترکیب شیمیایی می‌تواند به کلیه، کبد، استخوان و مغز آسیب برساند.^۶ حلالیت این ترکیب در آب بالا می‌باشد و به میزان ۳/۵ درصد (۳۵۰۰ mg/l) در آب حل می‌شود، این امر سبب افزایش خطر حضور آن در فاضلاب می‌شود.^{۷،۸} قوانین بهداشتی حدود مجاز مواجهه با آنیلین را ۲ ppm در ۸ ساعت برای جذب پوستی و ۵ ppm در ۸ ساعت برای مواجهه تنفسی تعیین کرده است. سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA)، حداکثر غلظت مجاز (MCL) آنیلین را در آب ۵ $\mu g/l$ ذکر کرده است.^۸ استخراج توسط حلال، تجزیه بیولوژیک^۹، اکسیداسیون کاتالستی^۹، تجزیه توسط اولتراسونیک^{۱۰}، تکنولوژی غشایی^{۱۱}، فرایندهای الکتروشیمیایی و جذب سطحی^{۱۲} روش‌های متداول برای حذف آنیلین می‌باشند. هزینه ساخت و بهره‌برداری از

روش‌های فوق‌الذکر بالا می‌باشد و محصولات جانبی سمی تولید می‌کنند.^{۱۳} سیستم‌های بیولوژیکی لجن زیادی تولید می‌کنند و در نتیجه از لحاظ اقتصادی به صرفه نیستند.^{۱۴} فرایند جذب مزایای متعددی از جمله هزینه پایین، بهره‌برداری آسان، راندمان بالا و قابلیت انجام در دمای محیط دارد.^{۱۵} در میان جاذب‌های متعدد، گرافن و اکسیدگرافن در مقایسه با دیگر جاذب‌های دارای پایه کربن مانند کربن فعال و کربن نانو تیوب به دلیل دارا بودن سطح بزرگ‌تر جاذبی ایده‌آل‌تر در حذف آلاینده‌ها محسوب می‌گردند.^{۱۶} گرافن جاذبی غیرقطبی، آب‌گریز و نامحلول می‌باشد و به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی در حلال به سختی حل می‌شود، به همین دلیل می‌تواند مانع جذب ترکیبات آلی و یون‌های فلزی گردد.^{۱۷} گرافن اکساید از اکسیداسیون گرافیت و لایه‌لایه شدن آن در آب یا سایر حلال‌ها تولید می‌شود که با گروه‌های آپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل پوشیده شده است. کیتوزان جاذبی با گروه‌های عاملی قوی می‌باشد که با اکسید گرافن پیوند کووالانسی می‌دهد و باعث افزایش فرایند جذب توسط اکسیدگرافن می‌شود.^{۱۸} هدف از این مطالعه حذف آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید است.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

مواد موردنیاز در این مطالعه شامل کیتوزان ($C_8H_{13}NO_5$)، آنیلین، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اسید هیدروکلریک (HCL)، محلول گلوکارآلدئید ($C_5H_8O_2$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول (CH_3OH)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و متانول (CH_3OH)

بوده، که از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنیلین در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنیلین^{۱۹}

جرم مولی (gmol-1)	PKa	نقطه جوش (°C)	فرمول شیمیایی
۹۳/۱۳	۴/۶	۱۸۴	C ₆ H ₅ NH ₂

برای تهیه کلیه محلول‌های آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. pH محلول‌ها با اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار و هیدروکسیدسدیم ۰/۱ مولار تنظیم گردید و pH محلول‌ها با دستگاه pH سنج (HACH-Ha-USA) کنترل شد. به‌منظور جداسازی جاذب از دستگاه سانتریفوژ با دور ۶۰۰۰ به مدت ۱۵ min استفاده شد. غلظت باقی مانده (C_e) آنیلین با استفاده از دستگاه HPLC مدل Cecil 4100 سنجش گردید. به منظور افزایش صحت و دقت، تمامی آزمایشات با دو بار تکرار و در مجموع تعداد ۱۲۶ آزمایش انجام گردید.

سنتر کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید (CGO)

سنتر گرافن اکساید (GO) با استفاده از پودر گرافیت با روش اصلاح‌شده Hummers انجام شد^{۲۰}. ۱ گرم پودر گرافیت در ظرف واکنش ریخته شد، سپس مقدار ۲۳ ml اسیدسولفوریک به ظرف واکنش اضافه گردید و با استفاده از یک حمام آب یخ دمای آن در (۰±۲ °C) حفظ شد. در ادامه ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی اضافه شده، مخلوط حاضر تحت درجه حرارت (۳۵±۲ °C) داخل یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و به آرامی هم زده شد. سپس مقداری پراکسید هیدروژن (۵ ml) افزوده گردید تا زمانی که هیچ‌گونه حباب گازی مشاهده نشود. پودر گرافن اکساید با خشک کردن مواد در دمای ۶۵ °C به مدت ۱۲ ساعت حاصل گردید. سپس محلول حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به وسیله یک حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰-۶۰ هرتز تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. نهایتاً پودر گرافن

اکساید حاصل گردید^{۱۷}. سپس پودر گرافن اکساید به دست آمده در مرحله قبلی، به یک ظرف حاوی ۲۰ ml محلول ۱٪ اسید استیک افزوده گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق، تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۰/۵ گرم کیتوزان به مواد اضافه شده و به مدت یک ساعت دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. پس از گذشت ۱۲ ساعت محلول سود ۳٪ به صورت قطره‌ای (تا افزایش pH به حدود ۹-۱۰) به مواد داخل ظرف افزوده گردید. پس از مدت‌زمان ۲۴ ساعت بیدهای تشکیل شده با استفاده از آب مقطر تا رسیدن به pH ۷ چندین بار شسته شد. سپس بیدها به یک فلاکس ۲۵۰ ml متقل و ۳۰ ml متانول و ۱/۵ ml محلول ۵۰٪ گلو تارآلدهید به آن‌ها افزوده گردید و مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق بر روی یک شیکر هم زده شد. در نهایت بیدها فیلتر شده و چندین بار با اتانول و سپس آب مقطر شستشو داده شد^{۱۷}. پودر حاصله در این مرحله کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید بود. مشخصات کامپوزیت سنتر شده با انجام آنالیزهای میکروسکپ الکترونیکی روبشی (SEM) Scanning Electron Microscope، طیف سنجی مادون قرمز (Fourier transform infrared spectroscopy) و پراکنش پرتو ایکس (X-ray Diffraction) (FTIR) و پراکنش پرتو ایکس (XRD) تعیین گردید.

روش اجرای مطالعه

ابتدا محلول استوک آنیلین آماده شد، سپس غلظت‌های مختلف از استوک تهیه گردید. در پژوهش حاضر، به منظور

در معادلات فوق R درصد حذف آنیلین، C_0 (mg/l) غلظت اولیه آنیلین، C_e (mg/l) غلظت آنیلین باقی مانده در محلول، q_t (mg/g) مقدار آنیلین جذب شده توسط جاذب در زمان t ، q_e (mg/g) مقدار آنیلین جذب شده توسط جاذب در حالت تعادل، V (l) حجم محلول، M (g) دز جاذب است.

یافته‌ها

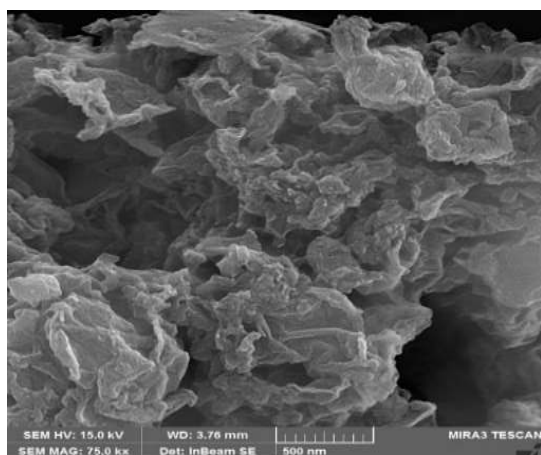
خصوصیات جاذب سنتز شده (CGO)

ویژگی‌های سطحی گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۱ و ۲) نشان داده شده است. تصاویر به دست آمده نشان داد که گرافن اکساید دارای سطحی لایه‌لایه و چروکیده می‌باشد و کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید از تخلخل مناسب و توزیع نسبتاً یکنواختی در تمامی سطح برخوردار است. شکل ۳ آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید را با استفاده از پرتو $Cu K\alpha$ در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-20$ نشان می‌دهد. آنالیز XRD یک پیک در $2\theta = 20.3^\circ$ نشان داد که ناشی از ساختار نامنظم کیتوزان می‌باشد. همچنین در آنالیز XRD پیک $2\theta = 21.2^\circ$ نیز مشاهده شد که مربوط به کیتوزان گرافن اکساید می‌باشد.

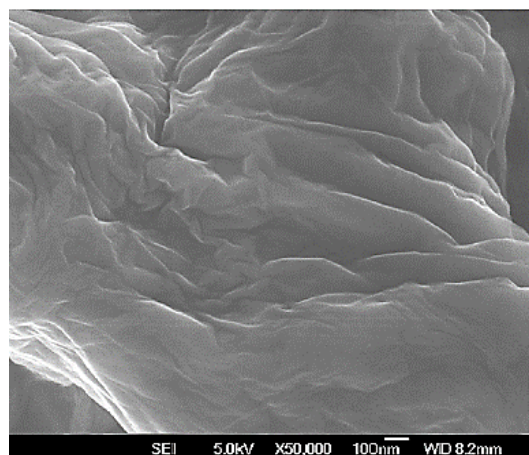
کنترل پدیده جذب رقابتی و عوامل مداخله گر، تمامی غلظت‌های آنیلین از آب دیونیزه تهیه گردید. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. سپس به منظور انجام آزمایش‌ها مقدار مشخصی از جاذب سنتز شده به ارلن حاوی ۱۰۰ سی‌سی نمونه با غلظت مشخص اضافه گردید و روی شیکر با دور ۲۰۰ rpm هم زده شد. سپس در زمان‌های تعیین شده از ارلن روی شیکر نمونه برداشته شد و با سانتریفوژ صاف گردید. مایع صاف‌شده رویی جهت سنجش آنیلین باقی‌مانده برداشته شد و توسط HPLC آنالیز گردید. در این مطالعه به منظور بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر فرآیند جذب، تأثیر هریک از فاکتورها شامل pH (۱۰-۲)، دز جاذب (۰/۲-۱/۵ g/l)، غلظت اولیه (۳۰۰-۵۰ mg/l) و دما ($20-50^\circ C$) مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه بهینه‌سازی یک پارامتر، با ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها بررسی شد. آزمایشات با دو بار تکرار انجام گردید. در پایان برای محاسبه میزان آنیلین جذب شده بر روی جاذب (q_e) و تعیین درصد آنیلین حذف شده توسط کیتوزان گرافن اکساید از معادلات زیر استفاده گردید:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

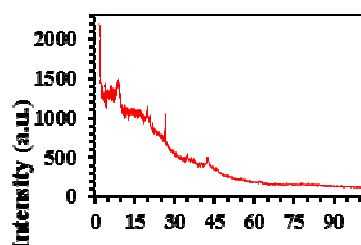
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad \text{رابطه (۲)}$$



شکل ۲: تصویر SEM کیتوزان گرافن اکساید (CGO)

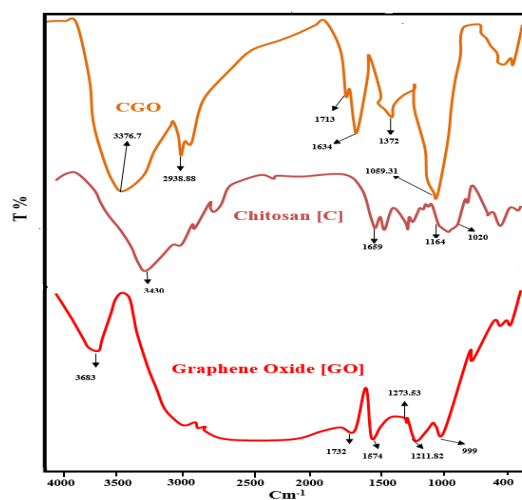


شکل ۱: تصویر SEM گرافن اکساید (GO)



2θ (Degree)

شکل ۳: آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید



طیف‌سنجی (FTIR) کیتوزان، گرافن اکساید، کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید در شکل ۴ ارائه شده است. در منحنی FTIR گرافن اکساید پیک‌های 1732cm^{-1} ، 1634cm^{-1} و 1069cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه C=O کربوکسیل، پیوند C-O و C=C می‌باشد. هر سه پیک در مقایسه با منحنی‌های مشاهده شده در آنالیز FTIR کیتوزان گرافن اکساید تغییر یافته‌اند که ناشی از باند شدن هیدروژن بین کیتوزان و گرافن اکساید می‌باشد. همچنین در منحنی FTIR کیتوزان پیک 1659cm^{-1} مربوط به C=O در NHCO- می‌باشد. در منحنی FTIR کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید پیک‌های محدوده 1600cm^{-1} (۳۴۰۰-۳۶۰۰) مربوط به گروه OH و پیک 1634cm^{-1} مربوط به پیوند C=C می‌باشد.

اثر pH محلول

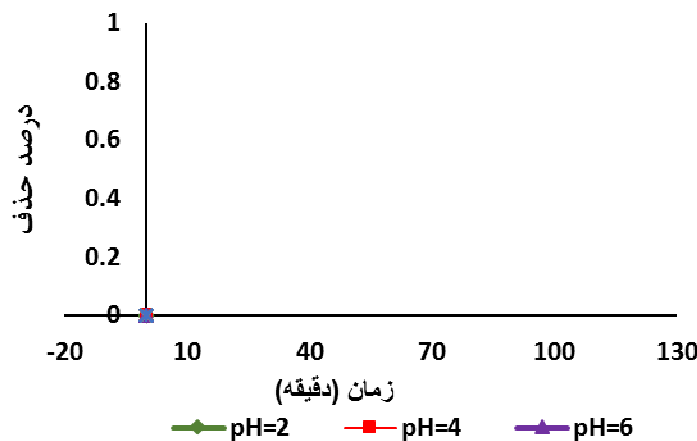
تأثیر pH محلول روی جذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید بررسی گردید، نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که راندمان حذف آنیلین با افزایش pH از ۲ تا ۶ افزایش یافته و بعد از ۶ کاهش یافته است. در مطالعه حاضر، بیشترین راندمان حذف در $\text{pH}=6$ مشاهده شد.

تأثیر غلظت اولیه آنیلین

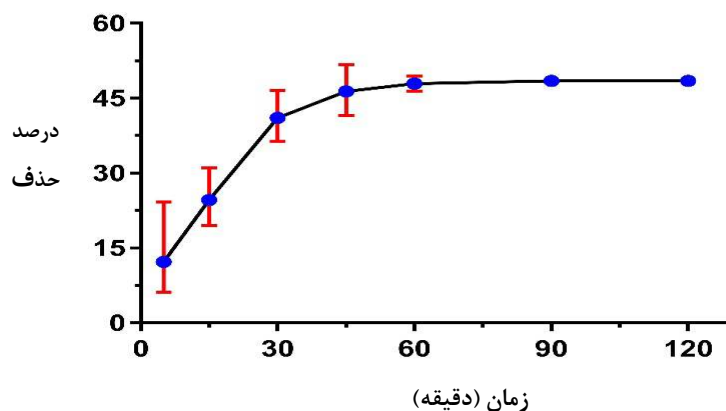
نمودار ۳ اثر غلظت اولیه آنیلین را بر راندمان حذف آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید نشان داده است. این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت آنیلین از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر است.

اثر زمان تماس

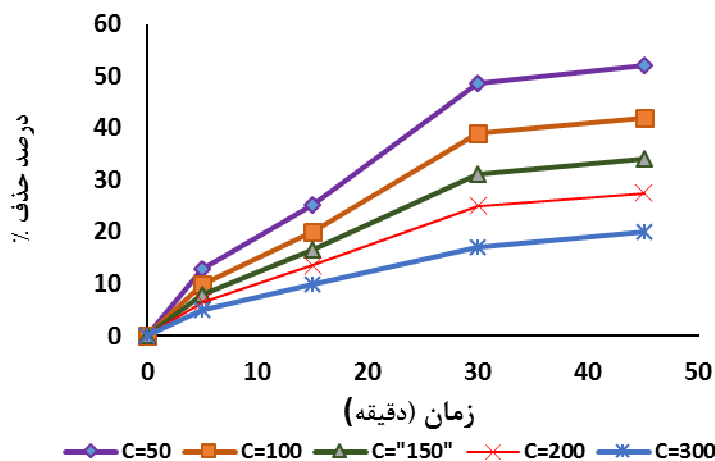
همانگونه که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، اثر زمان تماس بر جذب آنیلین توسط جاذب در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=6$ ، دز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر و در زمان‌های (۵-۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰-۱۲۰) دقیقه بررسی گردید. پژوهش حاضر نشان داد که راندمان حذف آنیلین توسط جاذب تا ۳۰ دقیقه افزایش می‌یابد و سپس افزایش حذف به تدریج رخ داد و در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید.



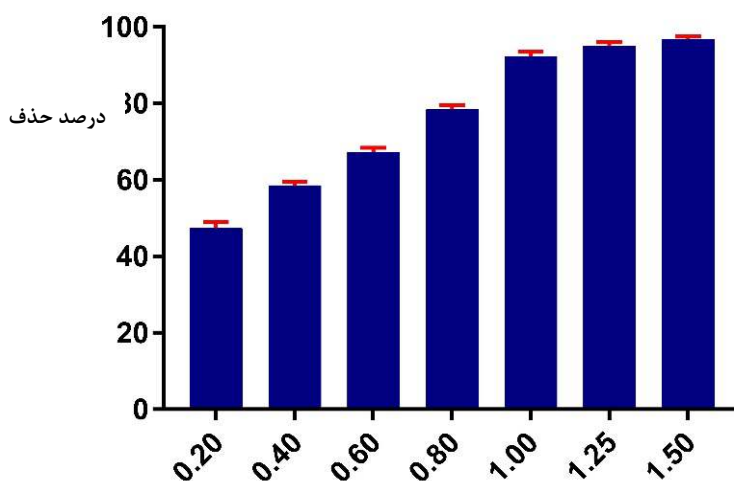
نمودار ۱: تأثیر pH محلول روی جذب (غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر)



نمودار ۲: تأثیر زمان تماس روی جذب ($pH=6$ ، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر)



نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه آنیلین بر درصد حذف آنیلین ($pH=6$ ، دز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر، زمان ۳۰ دقیقه)



نمودار ۴: تأثیر زمان تماس روی جذب ($pH=6$ ، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر)

تأثیر دوز جاذب

همانطور که در نمودار ۴ مشاهده می شود، بررسی اثر افزایش دوز جاذب بر روی فرآیند جذب آنیلین نشان داد که با افزایش دز جاذب از ۰/۲ تا ۱/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف آنیلین از محلول افزایش می یابد و در نتیجه بیشترین راندمان حذف در دز جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر مشاهده شد.

ایزوترم و سینتیک جذب آنیلین در شرایط بهینه

یکی از پارامترهای مهم در طراحی جذب ایزوترم های تعادلی می باشند. در این مطالعه جهت توصیف تجربی داده ها ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ به کار گرفته شد. ایزوترم لانگمیر با سطوح جاذب همگن با انرژی ثابت و ایزوترم فروندلیچ با

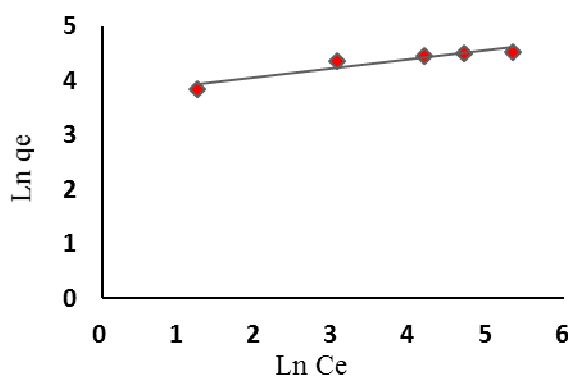
pH (۶) و دز جاذب (۰/۲ گرم بر لیتر) بررسی گردید. نتایج به دست آمده برحسب مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در نمودار ۵ و ۶ ارزیابی گردیدند.

سطوح ناهمگن و توزیع غیریکنواخت استوار می‌باشند. معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۲ مشاهده می‌گردند. در این مرحله تغییر غلظت آنیلین (۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با ثابت نگه داشتن پارامتر زمان تعادل (۱۲۰ دقیقه)،

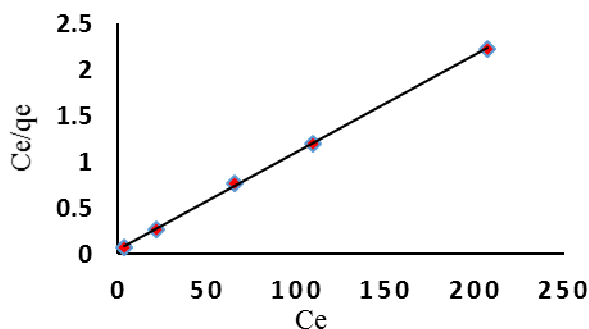
جدول ۲: معادلات ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر^{۲۱}

ایزوترم	پارامتر	نمودار	رابطه خطی
فروندلیچ	$Kf = \exp(\text{intercept})$ $n = (\text{slope})^{-1}$	$\ln q_e \text{ VS } \ln C_e$	$\ln q_e = \ln Kf + (n^{-1}) \ln C_e$
لانگمیر	$q_m = (\text{intercept})^{-1}$ $Kl = \text{intercept/slope}$	$1/q_e \text{ VS } 1/C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = \left[\frac{1}{klqm} \right] + \left[\frac{C_e}{qm} \right]$

جذب نامطلوب، اگر $RL=1$ باشد جذب خطی و اگر $RL=0$ باشد جذب غیرقابل برگشت می‌باشد^{۲۱، ۲۲}. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که RL کمتر از ۱ است و بنابراین جذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید مطلوب می‌باشد



نمودار ۵: ایزوترم جذب مدل فروندلیچ برای جذب آنیلین توسط کیتوزان



نمودار ۶: ایزوترم جذب مدل لانگمیر برای جذب آنیلین توسط کیتوزان گرافن اکساید

جهت ارزیابی عملکرد جاذب و مکانیسم جذب از دو مدل سینتیک درجه اول و دوم استفاده شد. در جدول ۴ مدل‌های سینتیکی و تعادلی مورد استفاده برای جذب آنیلین ارائه شده است. در این جدول (q_t (mg/g) و q_e مقدار ماده جذب

گرافن اکساید

یکی از پارامترهای مهم در ایزوترم لانگمیر RL می‌باشد که توانایی جاذب در جداسازی آلاینده را نشان می‌دهد و از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{رابطه (۳)}$$

اگر $0 < RL < 1$ باشد جذب مطلوب، اگر $RL > 1$ باشد

شده به ازای هر گرم جاذب به ترتیب در زمان t و در زمان تعادل می‌باشند. k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول ($1/\text{min}$)، k_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم ($1/\text{min}$)، مقدار ظرفیت جاذب محاسباتی q_e cal از رسم نمودار $\ln(q_e - qt)$ در مقابل t تعیین می‌شود. نمودار ۷ مدل سینتیک درجه اول و دوم را در فرایند جاذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید نشان می‌دهد که بیشتر از مدل شبه سینتیک درجه دوم پیروی می‌نماید. رابطه‌ی سینتیک درجه دوم بر پایه‌ی ظرفیت جاذب می‌باشد، بنابراین در این مطالعه فرایند جاذب، وابسته به غلظت جاذب شونده است ۲۲.

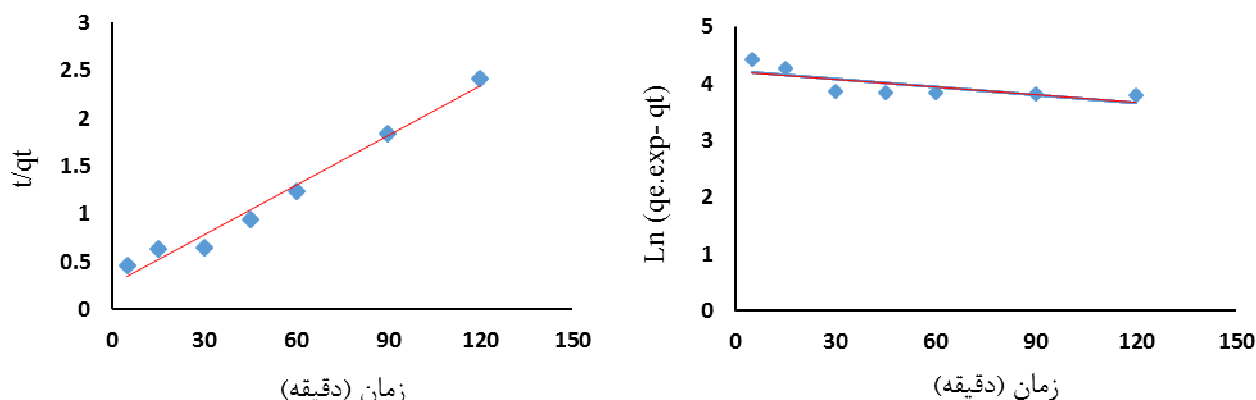
جدول ۳: پارامترهای ایزوترم جاذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید

جاذب	پارامتر	ایزوترم
۰/۹۰	R^2	فروندلیخ
۰/۱۶	$1/n$	
۱	K_f	
۰/۹۹۹۶	R^2	لانگمیر
۰/۰۸۸- ۰/۰۱۵	RL	
۹۴/۸۸	qm	

جدول ۵: پارامترهای سینتیکی فرایند جاذب آنیلین توسط CGO

مدل سینتیک	جاذب شونده
شبه درجه اول	
$q_e, \text{cal (mg/g)}$	۶۲/۵
R^2	۰/۵۶۶۵
K_1	۰/۰۰۴۶
شبه درجه دوم	
$q_e, \text{cal (mg/g)}$	۵۷/۸۰
R^2	۰/۹۷۹۹
K_2	۰/۰۰۰۹۸

$$q_e \cdot \exp = ۴۹/۶۶$$



نمودار ۷: مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم جذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید

ترمودینامیک جذب آنیلین در شرایط بهینه

اثر دما بر جذب آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید در شرایط بهینه بررسی گردید. در این مطالعه مقادیر

آنتالپی ΔH منفی و آنتروپی استاندارد ΔS مثبت و انرژی آزاد استاندارد منفی حاصل گردید. پارامترهای ترمودینامیک فرایند جذب آنیلین در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶: پارامترهای ترمودینامیک فرایند جذب آنیلین توسط CGO

پارامتر	دما (°k)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/molk)
۱	۲۹۳	-۶/۳۵۴۰۶	-۳۸/۰۳۴	۰/۱۵
۲	۳۰۳	-۹/۵۵۴۸۹		
۳	۳۲۳	-۱۲/۷۴۸۷		

جدول ۷: کارایی حذف آنیلین با جاذب احیا شده با استفاده از HCL و NaOH در pH=۶ و زمان ۳۰ دقیقه

مرحله	درصد واجذب HCL	درصد واجذب NaOH
۱	۸۴/۲۵	۴۱/۲۵
۲	۷۵/۸۶	۳۳/۳۱
۳	۶۸/۲۵	۲۷/۱۰
۴	۵۷/ ۴۵	۲۵/۷۲
۵	۵۵/۹۹	۲۳/۲۷

احیاء جاذب

جدول ۷ کارایی حذف آنیلین با جاذب احیا شده با استفاده از HCL و NaOH در pH=۶ و زمان ۳۰ دقیقه را نشان می دهد.. نتایج احیا جاذب نشان داد که درصد حذف آنیلین

توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید بعد از ۵ مرحله احیا جاذب توسط HCL از ۸۴/۲۵ به ۵۴/۹۹ درصد کاهش می یافت و برای NaOH از ۴۱/۲۵ به ۲۳/۲۷ درصد کاهش می یابد. به عبارتی جاذب فوق می تواند ۵ مرتبه توسط فرایند

احیا با راندمان بالای ۵۵ درصد مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

اثر زمان تماس

همانگونه که نمودار ۲ نشان داده شده است با گذشت زمان راندمان حذف تا دقیقه ۳۰ افزایش می‌یابد و سپس به دلیل تشکیل یک لایه از آنیلین روی سطح جاذب حذف اندکی صورت می‌گرفت و بعد از ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. ثابت شدن ظرفیت جذب و رسیدن به نقطه تعادل در زمان‌های بیشتر از ۳۰ دقیقه می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب باشد. به عبارتی دیگر با افزایش زمان تماس میزان دسترسی یون‌های ماده جذب شونده به مکان‌های فعال خالی روی سطح جاذب کمتر شده و در نهایت این مکان‌ها اشباع شده و فرایند به نقطه تعادل می‌رسد. Huang و همکاران در تحقیق حذف آنیلین و یون کروم توسط کامپوزیت کربن فعال/کیتوزان زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه را گزارش نمودند (۱۷).

اثر غلظت‌های مختلف آنیلین

نتایج اثر غلظت در نمودار ۴ نشان داد با افزایش غلظت اولیه جاذب راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش پیدا کرده است. تاثیر غلظت آنیلین بیانگر این است که جاذب دارای مکان‌های جذب مشخص و محدودی می‌باشد که در غلظت‌های پایین، مکان‌های جذب بیشتری روی سطح جاذب در دسترس هست و موجب می‌شود که آنیلین به سرعت جذب و راندمان حذف افزایش یابد، اما در غلظت‌های بالاتر، با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده‌ی جاذب کاهش می‌یابد^۶. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آنیلین از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۱۲۱/۲۵ به ۲۵۵ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت احتمالاً به علت افزایش تماس بین جاذب و

بحث

ویژگی‌های جاذب

نتایج طیف سنجی (FTIR) کیتوزان، گرافن اکساید، کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید در شکل ارائه ۴ شده است. در مطالعه Justin و همکارانش فرکانس‌های 1727cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ و 1628cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{C}$ در گرافن اکساید نسبت داده شده است، همچنین فرکانس‌های 1530cm^{-1} و 1540 مربوط به گروه $\text{C}=\text{O}$ در $\text{NHCO}-$ در کیتوزان گزارش شده است^{۲۳} که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد. شکل ۳ آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید را با استفاده از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-20$ نشان می‌دهد. Justin و همکارانش در مطالعه خود فرکانس‌های $2\theta = 11$ و $2\theta = 20$ را به کیتوزان نسبت دادند^{۲۳}. همچنین در مطالعه Kumar و همکاران فرکانس $2\theta = 21/18$ مربوط به به کیتوزان گرافن اکساید می‌باشد^{۲۰}.

اثر pH محلول

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب pH می‌باشد. نمودار ۱ نشان می‌دهد که راندمان حذف در pH اسیدی بالاتر از pH قلیایی است و بیشترین راندمان حذف در $\text{pH}=6$ می‌باشد. علت کاهش راندمان حذف در pH های بیشتر به دلیل رقابت بین یون‌های OH^- و مولکول‌های با بار منفی آنیلین می‌باشد^{۲۴}. کاکاوند و همکاران بیشترین راندمان حذف آنیلین توسط نانوذره کربن فعال مگنت شده را در $\text{pH}=6/5$ گزارش نمودند^{۲۵}. در پژوهشی که kriztina و همکاران به بررسی ارتباط بین pH و میزان جذب آنیلین و فنول توسط کربن فعال پرداختند، pH را به عنوان بهینه گزارش نمودند^{۲۶}. Tang و همکاران $\text{pH}=6/5$ را به عنوان pH بهینه برای حذف آنیلین توسط گرانول کربن فعال گزارش نمودند^{۲۷}.

جذب شونده می باشد^{۲۸}. عامل دیگری که باعث افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت می شود، افزایش نیروی انتقال جرم و غلبه این نیرو در برابر جذب و ایجاد نیروی رانشی قابل توجهی جهت انتقال آلاینده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب - مایع می شود^{۲۹}. کاکاوندی و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی حذف آنیلین و سرب از فاضلاب صنایع توسط کامپوزیت Fe3O4/PAC پرداختند. نتایج این تحقیق حاکی از آن بود با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ به ۳۰۰ mg/l بازدهی حذف از ۹۴/۳ به ۸۵/۶ کاهش می‌یابد^{۳۰}. Al-Johani و همکاران در مطالعه ترمودینامیک و کینتیک جذب آنیلین توسط نانولوله های کربن به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت آنیلین از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم برلیتر با دوز جاذب ثابت، باعث کاهش راندمان حذف از ۶۴ درصد به ۳۶ درصد می شود^{۲۴}.

اثردوز جاذب

نتایج حاصل از بررسی این پارامتر نشان داد که در غلظت‌های اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ تا ۱/۵ گرم بر لیتر، میزان جذب آنیلین از ۴۸/۵ به ۹۷/۲۰ درصد افزایش می یابد. افزایش بازدهی حذف در این حالت بدلیل وجود تعداد زیاد مکان های جذب، تفاوت زیادی بین غلظت ماده جذب شونده موجود در محلول و سطح جاذب وجود دارد. این تفاوت غلظت سبب افزایش جذب در مراحل اولیه جذب می گردد. با افزایش دوز جاذب، سطح جاذب و مکان‌های فعال قابل دسترسی ماده جذب شونده افزایش می‌شود و این امر باعث کاهش آلاینده می‌شود. با توجه به اینکه افزایش راندمان حذف آنیلین بین دوز جاذب ۱ تا ۱/۵ گرم برلیتر کم می باشد، دوز ۱ گرم بر لیتر به عنوان دوز جاذب بهینه انتخاب شد. در مطالعه رحمانی ثانی و همکاران، در بررسی تأثیر کربن تجاری و کربن فعال اصلاح شده با کلراید آمونیوم در حذف آنیلین از محلول‌های آبی نتایج نشان

داده با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد^{۳۱}. Hung و همکاران در حذف آنیلین و یون کروم توسط کامپوزیت کربن فعال/ کیتوزان به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز جاذب از ۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۴۰ دقیقه راندمان و در pH طبیعی راندمان حذف افزایش می یابد^{۱۵}.

ایزوترم و سینتیک جذب آنیلین

در مطالعه حاضر جهت تعیین ایزوترم جذب، ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی ایزوترم در دوز بهینه، pH و زمان تماس بهینه صورت پذیرفت. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های مدل لانگمویر فروندلیخ در نمودار ۵ و ۶ مشاهده می‌شوند. متناسب بودن ایزوترم نیز با بررسی ضریب همبستگی مورد قضاوت قرار گرفت. ضریب رگرسیون برای جاذب نشان می‌دهد که جذب آنیلین توسط کیتوزان گرافن اکساید از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. بنابراین در محل‌های همگن خاصی جذب صورت می‌گیرد و یک جذب سطحی تک لایه‌ای رخ می‌دهد^{۳۲}. مقدار پارامتر $RL = 0.088 - 0.15$ می‌باشد، بنابراین جذب مطلوب است. نتایج پژوهش Ruihua و همکاران نشان کردند حذف همزمان آنیلین و یون کروم توسط کامپوزیت کربن فعال / کیتوزان از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند^{۱۵}. Rui و همکاران گزارش کردند که حذف آنیلین از محلول‌های آبی توسط کامپوزیت GO/Polypyrrol از مدل لانگمویر پیروی می‌کند^{۳۳}. Fakhri در بررسی جذب آنیلین توسط گرافن اکساید از محلول های آبی به این نتیجه رسیدند که فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می نماید^{۳۳} که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد. جهت بررسی سرعت فرایند جذب تعداد زیادی مدل سینتیکی پیشنهاد گردیده است^{۳۴}. در این مطالعه دو مورد از پرکاربردترین مدل‌های سینتیکی یعنی مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفته

خودبه خودی می باشد. با توجه به اینکه مقادیر ΔH کمتر از ۴۰ میلی مول بر لیتر می باشد می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب در این پژوهش فیزیکی بوده است. منفی بودن مقدار آنتالپی نشان می دهد فرایند جذب گرمازا می باشد. نتایج پژوهش Fuqiang و همکاران در بررسی جذب آنیلین توسط PMAA/SiO₂ نشان داد که با افزایش دما از ۲۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد راندمان و ظرفیت جذب کاهش می یابد.^{۱۲} Hind و همکاران در بررسی مدل های کینتیک و ترمودینامیک جذب آنیلین توسط نانولوله های کربن، به این نتیجه رسیدند که جذب آنیلین بر روی جاذب فوق گرمازا بوده و واکنش به صورت خود به خود انجام می شود.^{۳۸} Xie و همکاران در مطالعه ترمودینامیک جذب آنیلین توسط نانولوله های کربن اصلاح شده، گرمازا و خودبه خودی انجام شدن واکنش را گزارش نمودند.^{۳۹}

تفسیر نتایج قابلیت استفاده مجدد از جاذب

در این پژوهش مطابق بررسی سایر مطالعات از دو محلول اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم ۰/۱ مولار جهت احیای جاذب استفاده شد. نتایج نشان داد محلول اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار قابلیت بیشتری جهت واجذب آنیلین از روی جاذب داشت. دلیل واجذب بالاتر اسید کلریدریک نسبت به هیدروکسیدسدیم به دلیل پروتونه شدن سطح جاذب توسط اسید به کاربرده شده جهت واجذب می باشد. در پژوهش که Cechinel و همکاران در سال ۲۰۱۴ در مطالعه به بررسی جذب سرب با استفاده از کربن فعال پرداختند و به این نتیجه رسیدند که اسید هیدروکلریدریک سطح جاذب را با H^+ پروتونه می نماید و مناسب ترین روش جهت احیا جاذب می باشد.^{۴۰} از این نتایج می توان دریافت که کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید علاوه بر قابلیت بالا جهت حذف آنیلین دارای قابلیت احیا و استفاده مجدد مناسبی می باشد. دلیل کاهش راندمان حذف آلاینده بعد از چند بار استفاده مجدد از جاذب می تواند

است. مدل سینتیک شبه درجه دوم نشان می دهد که سرعت جذب از طریق اتصالات شیمیایی کنترل می شود و ظرفیت جذب متناسب با سایت های فعال ماده جاذب می باشد. مدل کینتیک شبه درجه اول نشان دهنده این امر است که پیوندها با سرعت واکنش در غلظت، یا فشار متفاوت بین آلاینده و سطح جاذب بستگی دارد. نتایج حاکی از آن است که بالاترین همبستگی (R^2) مربوط به مدل کینتیک شبه درجه دوم بود. نتایج پژوهشی که Yan و همکاران در بررسی عملکرد جذب آنیلین توسط اکسیدگرافن مگنت شده انجام دادند نشان داد که فرایند جذب از مدل شبه سینتیک درجه دوم تبعیت می کند.^{۳۵} بررسی کاکاوندی و همکاران در جذب آنیلین توسط کربن فعال مگنت شده نشان داد که فرایند جذب فوق از مدل کینتیک شبه درجه دوم پیروی کرده و واکنش های شیمیایی تعیین کننده سرعت واکنش هستند.^{۳۰} در پژوهشی منیری و همکاران به مطالعه مقایسه رفع آنیلین توسط بنتونیت اصلاح شده و کربن فعال پرداختند. نتایج نشان داد که فرایند جذب توسط هر دو جاذب از مدل شبه سینتیک درجه دوم تبعیت می نمود.^{۳۶}

ترمودینامیک جذب آنیلین در شرایط بهینه

دما در فرایند جذب بر سرعت جذب و راندمان جذب اثر می گذارد. افزایش راندمان جذب با افزایش دمای محلول می تواند بدلیل افزایش برخوردهای موثر بین ماده شونده و جاذب و یا افزایش اندازه منافذ موجود بر روی سطح جاذب باشد.^{۳۷} مطالعه جذب جهت بررسی تاثیر دما بر راندمان حذف آنیلین توسط جاذب کیتوزان گرافن اکساید در محدوده دمای ۲۹۳ تا ۳۲۳ درجه کلوین و در شرایط دوز جاذب بهینه (۱ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه آلاینده (۵۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۶) و زمان تماس (۳۰ دقیقه) انجام شد. نتایج موجود در جدول ۶ نشان می دهد که انرژی آزاد گیبس در همه دماها منفی می باشد. بنابراین جذب آنیلین بر روی کیتوزان گرافن اکساید

این مقاله حاصل پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران با کد طرح ۲۷۰۷۱-۲۷-۰۴-۹۴ می‌باشد. بدین‌وسیله از نویسندگان این مقاله و مسئولان محترم آزمایشگاه شیمی محیط و آنالیز و خانم مهندس سمانه دهقان دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط و آقای مهندس جواد ساجدی فر عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی نیشابور تقدیر و تشکر می‌شود.

به هدر رفت بخشی از جاذب حین شستشوی جاذب و یا عدم واجذب کامل آلاینده جذب شده بر روی جاذب توسط فرآیند احیا نسبت داده شود. در پایان می‌توان نتیجه گرفت کامپوزیت کیتوزان گرافن اکساید سنتز شده در این مطالعه توانایی جذب مؤثر آنیلین از محلول‌های آبی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و کارآمد جهت تصفیه محلول‌های آبی مربوطه مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر قدردانی

References

1. Gao D-W, Hu Q, Pan H, et al. High-capacity adsorption of aniline using surface modification of lignocellulose-biomass jute fibers. *Bioresource Technol* 2015;193: 507-12.
2. Niu J, Conway BE. Adsorptive and electrosorptive removal of aniline and bipyridyls from waste-waters. *J Electroanal Chem* 2002;536(1): 83-92.
3. Rappoport Z. The chemistry of anilines: John Wiley & Sons; 2007.
4. Anotai J, Lu M-C, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Res* 2006;40(9): 1841-7.
5. Han Y, Quan X, Chen S, et al. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Sep Purif Technol* 2006;50(3): 365-72.
6. Wu G-Q, Zhang X, Hui H, et al. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. *Chem Eng J* 2012;185: 201-10.
7. Mansoury M, Godini H, Shams Khorramabadi G. Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass. *Iran J Health Environ* 2015;8(2): 181-90. (In Persian)
8. Fairfax R. OSHA Compliance Issues: Making Sense of OSHA Standards with Medical Requirements: Part I. *Appl Occup Environ Hyg* 1998;13(3): 144-8.
9. Barbier J, Oliviero L, Renard B, Duprez D. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO₂ catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants. *Catal Today* 2002;75(1): 29-34.
10. Jiang Y, Pétrier C, Waite TD. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrason Sonochem* 2002;9(3): 163-8.
11. Pithan F, Staudt-Bickel C, Lichtenthaler R. Synthesis of highly fluorinated copolyimide membranes for the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation. *Desalination* 2002;148(1): 1-4.
12. An F, Feng X, Gao B. Adsorption property and mechanism of composite adsorbent PMAA/SiO₂ for aniline. *J Hazard Mater* 2010;178(1): 499-504.
13. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem Eng J* 2013;214: 172-9.
14. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, et al. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ Health Sci Eng* 2013;10(1): 1.
15. Huang R, Yang B, Liu Q, Liu Y. Simultaneous adsorption of aniline and Cr(VI) ion by activated carbon/chitosan composite. *J Appl Polym Sci* 2014;131(4).
16. Badi MY, Azari A, Esrafil A, et al. Performance evaluation of magnetized multiwall carbon nanotubes by iron oxide nanoparticles in removing fluoride from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015;25(124): 128-42. (In Persian)
17. Sitko R, Zawisza B, Malicka E. Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. *TrAC Trends in Anal Chem* 2013;51: 33-43.

18. Bustos-Ramírez K, Martínez-Hernández AL, Martínez-Barrera G, et al. Covalently bonded chitosan on graphene oxide via redox reaction. *Mater* 2013;6(3): 911-26.
19. Zhou M, Martin G, Taha S, Sant'Anna F. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water Res* 1998;32(4): 1109-18.
20. Kumar S, Koh J. Physiochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *Int J Biol Macromol* 2014;70: 559-64.
21. Foo K, Hameed B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010;156(1): 2-10.
22. Gobi K, Mashitah M, Vadivelu V. Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chem Eng J* 2011;171(3): 1246-52.
23. Justin R, Chen B. Characterisation and drug release performance of biodegradable chitosan-graphene oxide nanocomposites. *Carbohydrate polym* 2014;103: 70-80.
24. Al-Johani H, Salam MA. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *J Colloid Interf Sci* 2011;360(2): 760-7.
25. Xie J, Meng W, Wu D, et al. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. *J Hazard Mater* 2012;231: 57-63.
26. László K, Tombácz E, Novák C. pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2007;306(1): 95-101.
27. Tang B, Lin Y, Yu P, Luo Y. Study of aniline/ ϵ -caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chem Eng J* 2012;187: 69-78.
28. Kumar M, Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using *Prosopis Juliflora* carbon/Ca/alginate polymer composite beads. *Carbohydrate Polym* 2013;92(2): 2171-80.
29. Gao J, Kong D, Wang Y, et al. Production of mesoporous activated carbon from tea fruit peel residues and its evaluation of methylene blue removal from aqueous solutions. *Bioresources* 2013;8(2): 2145-60.
30. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, et al. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ Health Sci Eng* 2013;10(1): 19.
31. Alahabadi A, Rezai Z, Rahmani-Sani A, et al. Efficacy evaluation of NH₄Cl-induced activated carbon in removal of aniline from aqueous solutions and comparing its performance with commercial activated carbon. *Desalination Water Treat* 2016: 1-11.
32. Hu R, Dai S, Shao D, et al. Efficient removal of phenol and aniline from aqueous solutions using graphene oxide/polypyrrole composites. *J Mol Liq* 2015;203: 80-9.
33. Fakhri A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *J Saudi Chem Soc* 2013;21:S52-S57.
34. Zhu H-Y, Fu Y-Q, Jiang R, et al. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 2011;173(2): 494-502.
35. Yanping C, Cuiling R, Jichun Q, Xingguo C. Preparation and characterization of Fe₃O₄/graphene nanocomposite and investigation of its adsorption performance for aniline and p-chloroaniline. *Appl Surf Sci* 2012;261: 504-9.
36. Tarlani Azar M, Leili M, Taherkhani F, Bhatnagar A. A comparative study for the removal of aniline from aqueous solutions using modified bentonite and activated carbon. *Desalination Water Treat* 2016;57(51): 24430-43.
37. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pak J Biol Sci* 2006;9(10): 1905-10.
38. Yan H, Yang X, Chen J, et al. Synergistic removal of aniline by carbon nanotubes and the enzymes of *Delftia* sp. XYJ6. *J Environ Sci* 2011;23(7): 1165-70.
39. Xie X, Gao L, Sun J. Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2007;308(1): 54-9.
40. Cechinel MAP, de Souza AAU. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *J Cleaner Prod* 2014;65: 342-9.