

مطالعه نانو جاذبهای سنتز شده گرافن و گرافن مغناطیسی در حذف BTEX از بنزین

و بررسی ایزوترمهای جذب آنها

مرضیه نوری^۱، فاطمه راوری^{۱*}، مرتضی احسانی^۲، سید مرتضی اشرفی شهری^۳^۱گروه شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور مشهد، مشهد، ایران^۲دانشیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران^۳گروه شیمی فیزیک، شرکت ملی پخش فراورده‌های نفتی ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۷/۲۶

چکیده

در این تحقیق نانو جاذبهای گرافن و گرافن مغناطیسی به روش هامرز سنتز شدند و جهت حذف BTEX ها از بنزین مورد استفاده قرار گرفتند. خواص ساختاری نانو جاذبها با پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شدند. جذب آلاینده‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis اندازه‌گیری شد. غلظت جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و دما متغیرهای مورد بررسی بود. ایزوترمهای جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فرنللیچ، تمکین، فرنللیچ - لانگمویر، دابینین- رادشکوویچ و ردلیچ- پترسون ترسیم شدند. بیشترین ظرفیت جذب BTEX ها توسط گرافن ۵۶/۸ mg/g و توسط گرافن مغناطیسی ۶۹/۶ mg/g تعیین گردید. مقایسه ظرفیت جاذبها و نتایج آماری نشان داد گرافن مغناطیسی نسبت به گرافن عملکرد بهتری داشته است. مطالعات ایزوترمی نشان داد مدل لانگمویر، فرنللیچ و لانگمویر- فرنللیچ با داده‌های جذب تطابق خوبی دارند. برای تعیین سنتیک جذب مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم بررسی گردید نتایج نشان داد مکانیسم از نوع مرتبه اول می‌باشد.

کلمات کلیدی: گرافن، گرافن مغناطیسی، ایزوترم جذب، BTEX.

۱- مقدمه

BTEX ها (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن) ترکیبات فراری هستند که بیشترین سمیت را در بین ترکیبات آروماتیک موجود در سوخت بنزین دارند [۱]. این ترکیبات به دلیل فشار بخار بالایی که دارند به سهولت تبخیر شده و می‌توانند در محدوده بزرگی منتشر و باعث آلودگی آب، خاک و هوا گردند لذا کنترل این آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت است [۲ و ۳]. تاکنون روشهای متعددی جهت حذف این ترکیبات از محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است. حذف BTEX ها از منابع آب زیرزمینی توسط فرایندهای گوناگون شامل احیاء بیولوژیکی، تبخیر و اکسیداسیون انجام گرفته است. عمل جذب BTEX ها توسط رزین‌ها [۴]، دیاتومیت خام و اصلاح شده [۵] و خاک رس [۶] مطالعه شده است. آلودگی خاک با ترکیبات BTEX نیز از طریق نشت از مخازن نگهداری، لوله‌ها و تجهیزات انتقال سوخت ایجاد می‌شود [۷].

روشهای حذف متعددی نیز در این راستا به کار گرفته شده است. برخی از این فناوریها عبارتند از: استخراج بخارات از خاک، شستشوی خاک، تثبیت و جامد سازی، روشهای الکتروشیمیایی، پاکسازی زیستی و گیاه پالایی [۸]. یکی دیگر از راههای مواجهه با این ترکیبات، از طریق استنشاق است بنابراین حذف این ترکیبات از هوا نیز حائز اهمیت می‌باشد. در این راستا، شیرخانلو و همکاران، ظرفیت جذب نانوغرافن اصلاح شده با مایعات یونی در حذف تولوئن از هوا را مورد بررسی قرار داده‌اند [۹].

نانو کربن فعال، در جذب سطحی زایلین از هوا توسط مصطفی جعفری زاوه و همکاران بکار گرفته شده است [۱۰]. با توجه به اینکه بنزین یکی از منابع مهم آلودگی و انتقال این آلاینده‌ها به محیط زیست محسوب می‌شود لذا حذف این آلاینده‌ها قبل از انتشار آنها به محیط زیست می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. تاکنون جداسازی ترکیبات BTEX موجود در بنزین به روش استخراج مایع-مایع انجام گرفته است که در این روش زمان استخراج نسبتاً طولانی بوده و استفاده از حجم بالای حلالهای آلی استخراجی که سمی و گران قیمت هستند یکی دیگر از معایب این روش است [۱۱].

در این تحقیق، برای جذب ترکیبات BTEX از بنزین، از روش جذب سطحی استفاده شده است. جذب سطحی فرایندی است که جهت جداسازی بسیاری از آلاینده‌های آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرایند به دلیل هزینه پایین، انعطاف پذیری بالا، طراحی و کارایی آسان و قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک به عنوان یک روش مناسب در جذب آلاینده‌های BTEX به کار می‌رود [۱۲]. جذب ترکیبات BTEX از بنزین قبل از ورود آنها به محیط زیست و ایجاد آلودگی به کمک نانو ساختارهای کربنی مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از نانو ساختارها باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده و فرایند جذب به نحو مطلوب‌تری انجام می‌گیرد. مواجهه با مشکل جداسازی جاذب از محلول در این روشها اجتناب ناپذیر است. با پخش شدن نانو جاذب در محلول، نیاز به سانتریفوژ و سیستم‌های قوی جداسازی ضروری می‌نماید. بنابراین به منظور استفاده از خاصیت نانویی جاذب و جداسازی آسان، سطح نانو ساختار اصلاح می‌گردد. لذا جهت تامین این هدف از نانو جاذب‌های گرافن و گرافن مغناطیسی استفاده شده است. اتصال نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به گرافن، ظرفیت جذب بالای گرافن و سهولت جداسازی نانو ذرات مغناطیسی را گرد هم می‌آورد. این تحقیق نشان داد مغناطیس شدن جاذب علاوه بر سهولت جداسازی و جلوگیری از هدر رفتن آن، ظرفیت جذب را نیز افزایش داده است. این طرح می‌تواند در صنایع نفت، خودروسازی و محیط زیست اهمیت فراوانی داشته باشد. حذف این دسته از ترکیبات از بنزین، باعث تولید سوخت با مقدار BTEX کمتر گشته و آلودگی محیط زیست را کاهش می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده عبارت‌اند از: گرافیت، اسیدسولفوریک، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه ۳٪،

اسیدکلریدریک ۵٪، هیدرازین هیدرات ۵۰٪، آمونیاک ۲۵٪، آمونیوم فرو سولفات ۶ آبه، آمونیوم فریک سولفات ۱۲ آبه، بنزن، اتیل بنزن، زایلین، تولوئن و هپتان.

۲-۲- دستگاها

شناسایی نانوجاذبهای سنتز شده و مطالعه فرایند جذب توسط دستگاهاهی طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل Shimadzu 6000، اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu-UV-25550، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Lecia Cambridge - S36، التراسونیک مدل BANDELIN - HD 3200 انجام شد. نرم افزار JMP (4.32) جهت انجام آنالیزهای آماری داده‌ها به کار گرفته شد.

۲-۳- سنتز جاذبها

۲-۳-۱- سنتز نانو جاذبهای گرافن و گرافن مغناطیسی

۱-۲-۳-۱- تهیه اکسیدگرافن (GO)

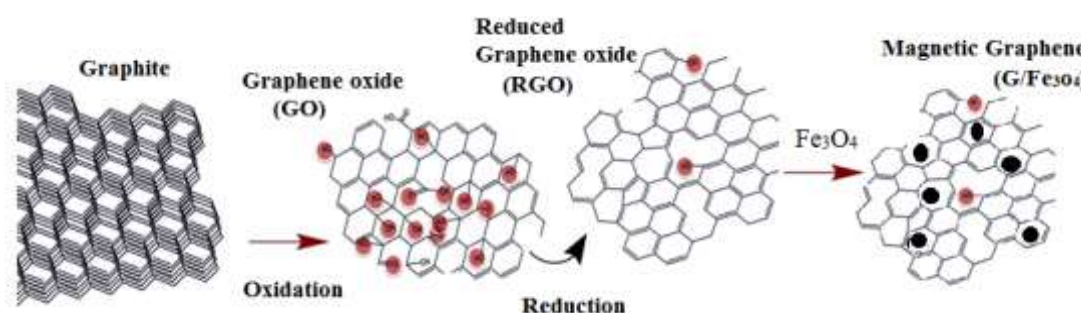
اکسید گرافن از گرافیت طبیعی به روش هامرز سنتز شد [۱۵-۱۳]. ۶۹ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به مخلوطی از ۳ گرم گرافیت و ۱/۵ گرم سدیم نیترات افزوده شد. مخلوط تا دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سرد و ۱ ساعت هم زده شد. سپس ۹ گرم پتاسیم پرمنگنات افزوده و در طول این مدت دما زیر ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. محلول به مدت نیم ساعت در آب ۳۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در ادامه، ۱۵ دقیقه همزدن با افزایش ۱۳۸ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول در دمای کمتر از ۹۸ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. سپس ۴۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آهستگی به مخلوط گرماگیر در حال هم زدن افزوده شد. برای به دست آمدن محلول بی‌رنگ منگنز سولفات، ۳۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به آرامی به مخلوط افزوده شد تا پرمنگنات و منگنز اکساید باقیمانده کاهش یابند. سپس محلول سانتی‌فیوژ و با اسیدکلریدریک ۵٪ و آب شستشو داده شد تا PH محلول به ۷ رسید. مخلوط حاصل پس از فیلتراسیون، در آون خلا و در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید تا اکسید گرافیت به دست آید. سپس محلول ۰/۵ گرم در لیتر اکسید گرافیت تهیه کرده و به مدت یک ساعت اولتراسونیک نموده تا محلول اکسید گرافن حاصل شود.

۲-۳-۱-۲- تهیه اکسید گرافن کاهش‌یافته (RGO)

به محلول ۰/۵ گرم در لیتر اکسید گرافن، ۱۰/۵ میلی‌لیتر محلول ۵۰٪ آبی هیدرازین هیدرات و ۱۴/۲ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ افزوده شده و محلول به مدت ۲۴ ساعت در حمام روغن ۹۸ درجه سانتی‌گراد تحت کندانسور آب سرد حرارت داده شد تا به تدریج اکسید گرافن کاهش یافته، به صورت جامد سیاه رنگ رسوب کند. این محصول صاف و با آب شستشو داده شد و سپس در معرض جریان هوا خشک گردید تا رسوب جامد گرافن تولید گردد [۱۶ و ۱۷].

۳-۱-۲-۳- تهیه گرافن مغناطیسی (G/Fe₃O₄)

سنتز گرافن مغناطیسی به روش رسوب شیمیایی انجام گرفت. ۰/۵ گرم گرافن در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیسپرس گردید و ۱/۷ گرم آمونیوم فرو سولفات ۶ آبه و ۲/۵۱ گرم آمونیوم فریک سولفات ۱۲ آبه به مخلوط اضافه شد و تحت اتمسفر نیتروژن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه التراسونیک گردید و همزمان ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی آمونیاک ۸ مولار به آرامی به محلول اضافه شد تا یونهای Fe^{۲+} و Fe^{۳+} رسوب کرده و ذرات مغناطیسی تشکیل شوند. سپس مخلوط واکنش به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. رسوب سیاه رنگ نانو ذرات مغناطیسی با آهن ربا جمع‌آوری گردیده و با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد. نانوکامپوزیت حاصل در خلا خشک گردید [۱۸ و ۱۹]. شماتیکی از فرایند سنتز نانو ذرات در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱- شماتیک سنتز نانو ذرات RGO و (G/Fe₃O₄)

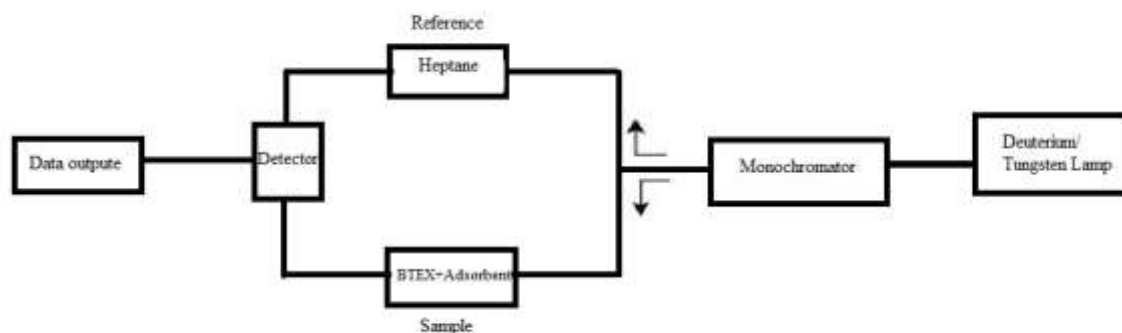
۲-۴- روش کار

جهت سنجش غلظت BTEX ها از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis استفاده شد. طول موج غالب در محدوده ۲۰۰-۶۰۰ بررسی گردید. برای انجام آزمایش جذب، ابتدا چند محلول استوک با غلظت‌های متفاوت از BTEX در حلال هپتان تهیه و سپس میزان جذب آنها در حداکثر طول موج جذب اندازه‌گیری شده است (شکل ۲) و منحنی کالیبراسیون برای آنها رسم گردید. در مراحل بعدی با استفاده از این منحنی‌ها میزان جذب BTEX و غلظت باقیمانده آنها در آزمایشات تعیین شد. جهت بررسی تأثیر پارامترهای متفاوت در جذب، متغیرهایی نظیر زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با حجم ۱۰ میلی‌لیتر حاوی مقدار مشخصی از نانو جاذب بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. سپس هر یک از محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شده و پس از عبور از کاغذ صافی میزان جذب نمونه با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری گردید. ظرفیت جذب BTEX ها توسط نانو جاذب‌ها با استفاده از معادله (۱) به دست می‌آید [۲۰].

$$q = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

در معادله فوق q: ظرفیت جذب (mg/g)، C₀: غلظت اولیه، C: غلظت نهایی (mg/L)، V: حجم محلول (L) و m: جرم نانو

جاذب (g) است.



شکل ۲- شماتیکی از فرایند جذب BTEX ها توسط دستگاه اسپکتروفومتر UV-Vis

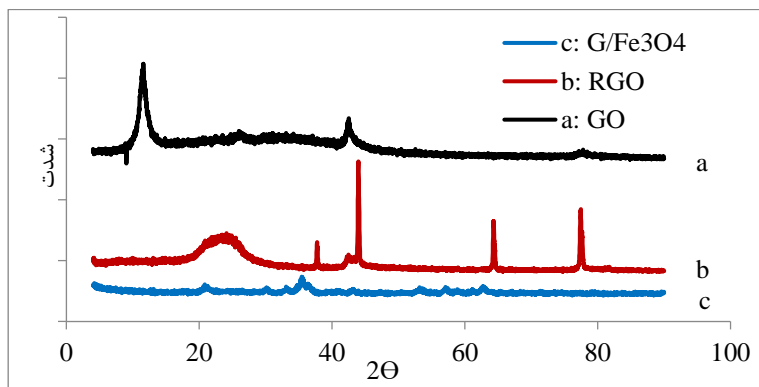
۲-۵- ایزوترمهای جذب

ایزوترم مهم‌ترین معادله در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در مطالعه حاضر به منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و مایع از مدل‌های ایزوترمی دو پارامتری، لانگمویر، فرنرندلیچ، تمکین، D-R و مدل‌های ایزوترمی سه پارامتری فرنرندلیچ - لانگمویر و R-P استفاده شده است [۲۶-۲۱].

۳- نتیجه‌ها و بحث

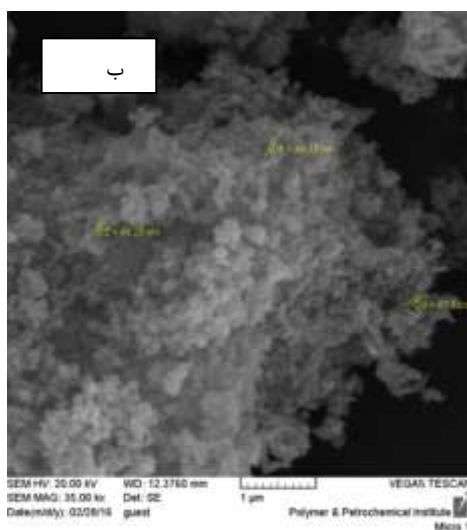
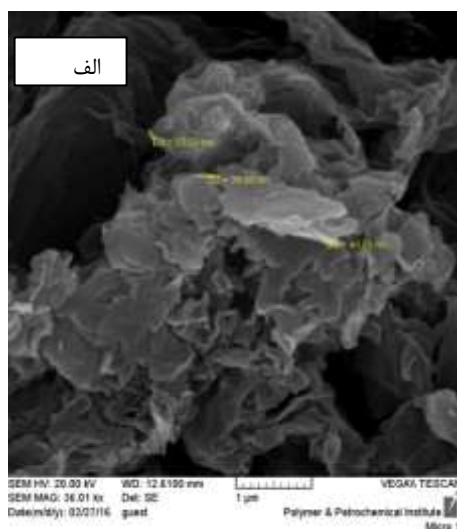
۳-۱- شناسایی جاذب‌ها

شکل (۳) الگوهای XRD اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) و گرافن مغناطیسی (G/Fe_3O_4) را نشان می‌دهد. در الگوی XRD اکسید گرافن یک پیک پر شدت و تیز در $2\theta = 11/58$ ظاهر شده که مربوط به $d = 0.02$ با فاصله بین لایه‌های آن 0.763 نانومتر می‌باشد. این پیک مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن است. اکسید گرافن کاهش (RGO) شامل یک پیک پهن $2\theta = 23/37$ با فاصله بین لایه‌های آن 0.379 نانومتر و ۴ پیک دیگر در 2θ های $37/74$ ، $43/96$ ، $64/32$ ، $77/46$ که فاصله بین لایه‌های آنها به ترتیب 0.238 ، 0.205 ، 0.144 ، 0.123 نانومتر می‌باشد. نتایج XRD نشان دهنده فرایند کاهش اکسید گرافن و حذف مولکول‌های آب جای گرفته و گروه‌های اکسیدی است. آنالیز XRD نمونه‌های گرافن مغناطیسی نشان دهنده مخلوطی از اکسید آهن و اکسید گرافن می‌باشد. مقادیر فاصله‌های بین لایه‌ها (d) حاصل از پیک‌ها با داده‌های JCPDS card (19-0629) مربوط به Fe_3O_4 تطابق خوبی دارد زاویه‌های پراش در 2θ های $30/14$ ، $35/46$ ، $43/12$ ، $57/10$ و $62/76$ که به ترتیب مربوط به شکل‌های فضایی کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۴۴۰)، (۵۱۱) می‌باشد و فاصله بین لایه ای آنها به ترتیب برابر 0.296 ، 0.252 ، 0.209 ، 0.161 ، 0.147 نانومتر می‌باشد که نشان دهنده حضور Fe_3O_4 در کامپوزیت می‌باشد [۲۹-۲۷].



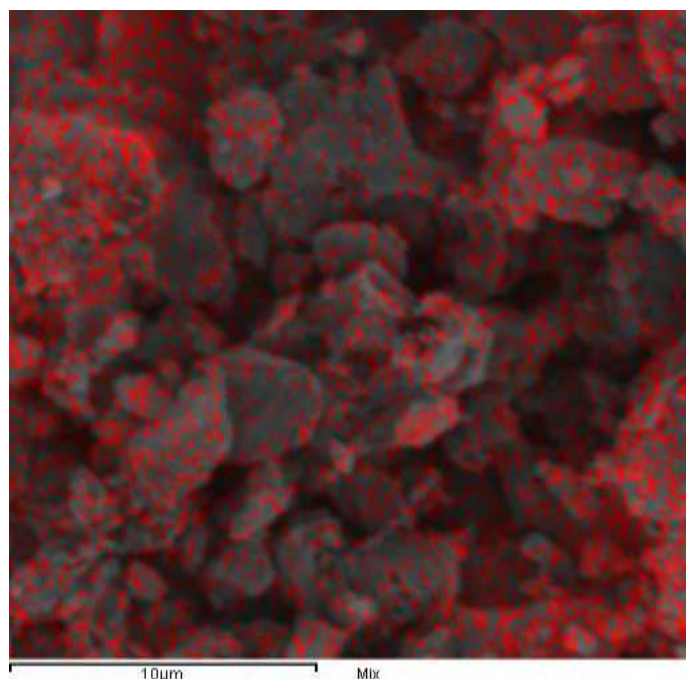
شکل ۳- طیف XRD GO (a), RGO (b), G/Fe_3O_4 (c)

تصویر SEM نانو ذرات گرافن و گرافن مغناطیسی در شکل (۴) نشان داده شده است. میانگین سایز نانو ذرات با استفاده از نرم افزار Image J تعیین گردید که به ترتیب حدود ۵۰ و ۴۵ نانومتر تخمین زده شد.

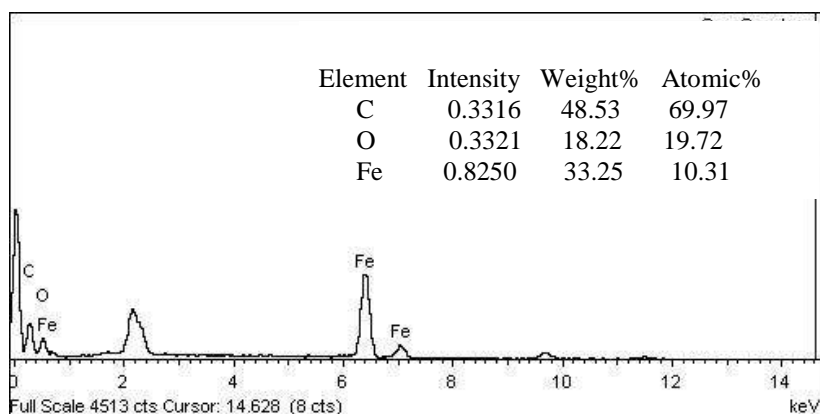


شکل ۴- تصویر SEM (الف) گرافن و (ب) گرافن مغناطیسی

برای تایید توزیع مناسب ذرات آهن در گرافن، بررسی نمونه با استفاده از برنامه EDAX و مطالعه X-ray map انجام شده است. شکل (۵) تصویر X-ray ذرات آهن را نشان می‌دهد. واضح است که ذرات آهن به خوبی در نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده پراکنده شده‌اند. شکل (۶) تعیین نوع و میزان عناصر موجود در نمونه را نشان می‌دهد. درصد عناصر موجود در نمونه نیز توزیع مناسبی از ذرات اکسید آهن بر سطح گرافن نمایش می‌دهد. به گونه‌ای که از تکرار این آزمون نتایج تقریباً یکسانی حاصل شده است و مقادیر میانگین در جدول ارائه گردیده است.



شکل ۵- نقشه X-ray برای توزیع آهن

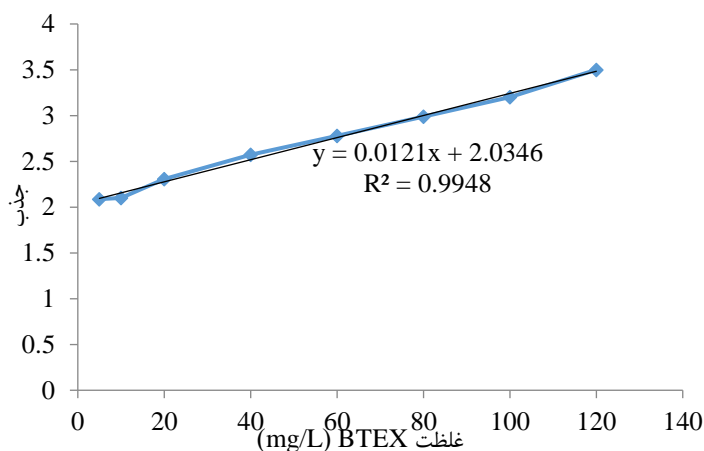


شکل ۶- نمودار آنالیز EDAX برای گرافن مغناطیسی

۳-۲- منحنی‌های کالیبراسیون

برای انجام آزمایش جذب ابتدا چند محلول استوک با غلظت‌های متفاوت (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) میلی‌گرم در لیتر از

BTEX با درصد وزنی یکسان در حلال هپتان بطور جداگانه تهیه و پس از خواندن میزان جذب در حداکثر طول موج جذب، منحنی کالیبراسیون رسم گردید (شکل ۷).

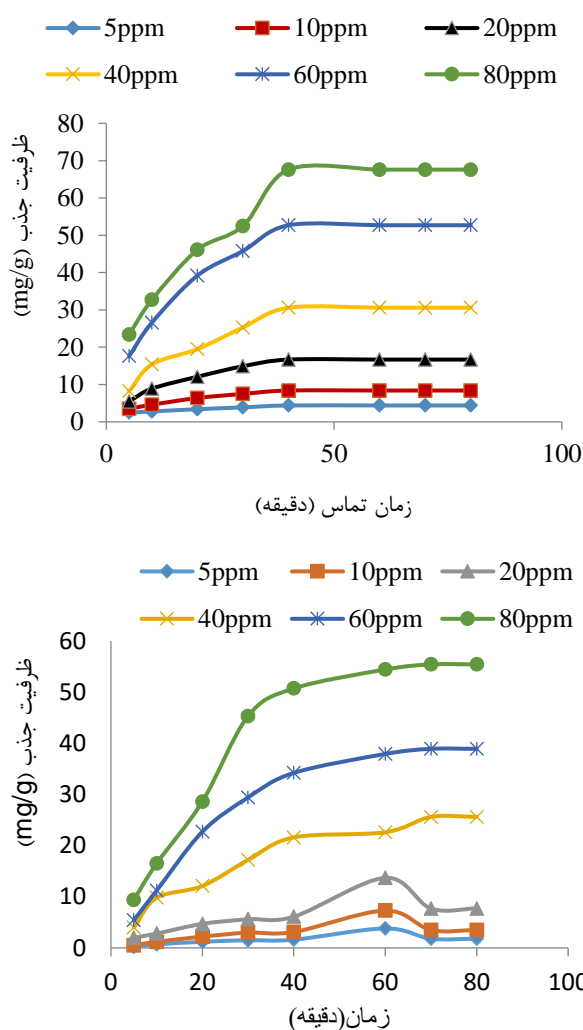


شکل ۷- منحنی کالیبراسیون مربوط به BTEX

۳-۳- بررسی شرایط بهینه جذب

۳-۳-۱- اثر زمان تماس

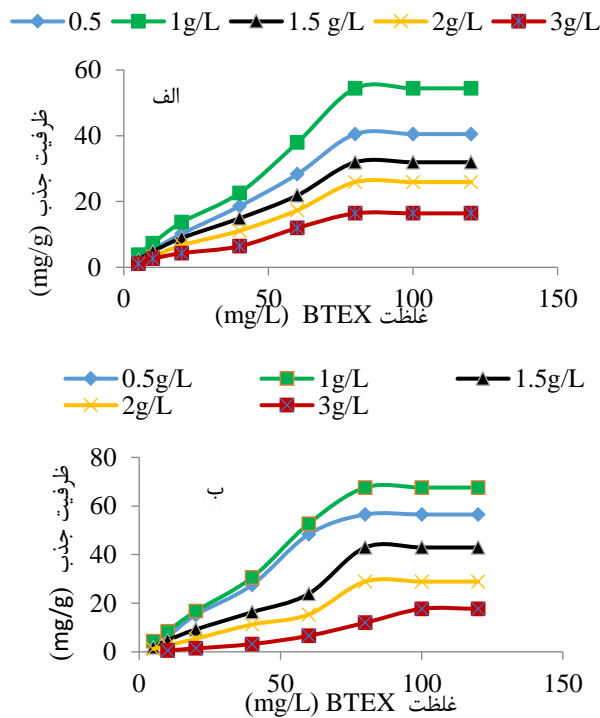
شکل (۸) اثر زمان تماس در جذب BTEX ها در غلظتهای متفاوت، به ازای یک گرم از نانو جاذبه‌های گرافن و گرافن مغناطیسی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها افزایش ظرفیت جذب (q)، در نتیجه افزایش زمان تماس مشهود است و در زمان ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. میزان جذب بالا در مراحل اولیه معمولاً در نتیجه تعداد زیاد محل‌های خالی در دسترس در جاذب در مراحل اولیه باشد. با پیشرفت فرایند جذب و اشغال مکان‌های خالی پس از گذشت ۴۰ دقیقه میزان جذب ثابت می‌شود [۳۰-۳۲]. کمترین و بیشترین ظرفیت جذب زمان مذکور به ترتیب برای BTEX ها در غلظت ۵ و ۸۰ mg/L در حضور گرافن برابر ۳/۸ و ۵۶/۸ و با جاذب گرافن مغناطیسی ۴/۴ و ۶۹/۶ اندازه‌گیری شد.



شکل ۸ - نمایش ظرفیت جذب در مقابل زمان تماس در غلظت‌های متفاوت BTEX توسط نانو جاذبه‌های مختلف (الف) گرافن و (ب) گرافن مغناطیسی

۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه

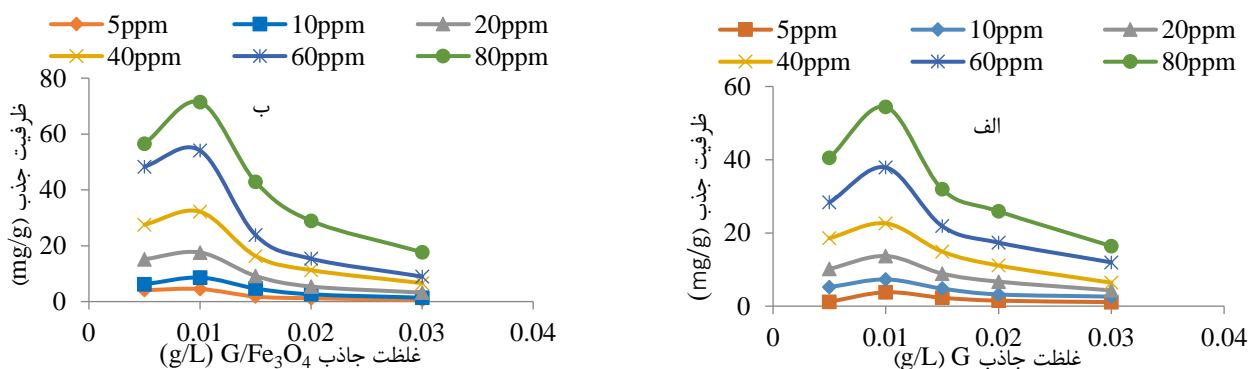
شکل (۹) اثر غلظت اولیه BTEX، توسط نانو جاذبه‌های گرافن و گرافن مغناطیسی با غلظت‌های متفاوت (۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ g/L) را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها، افزایش غلظت اولیه، صعود در میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد تا در غلظت ۸۰ ppm به تعادل می‌رسند. این نتیجه نشان می‌دهد که افزایش در غلظت اولیه BTEX، نیروی انتقال جرم و در نتیجه سرعت جذب BTEX را افزایش می‌دهد [۳۰ و ۳۳]. بیشترین ظرفیت جذب برای BTEX ها در غلظت مذکور، در حضور جاذب گرافن و گرافن مغناطیسی با غلظت ۱ g/L به ترتیب برابر ۵۶/۸ و ۶۹/۶ میلی گرم بر گرم می‌باشد.



شکل ۹- اثر غلظت اولیه BTEX ها در جذب ، توسط نانو جاذبه‌های (الف) گرافن و (ب) گرافن مغناطیسی

۳-۳-۳- تأثیر غلظت جاذب

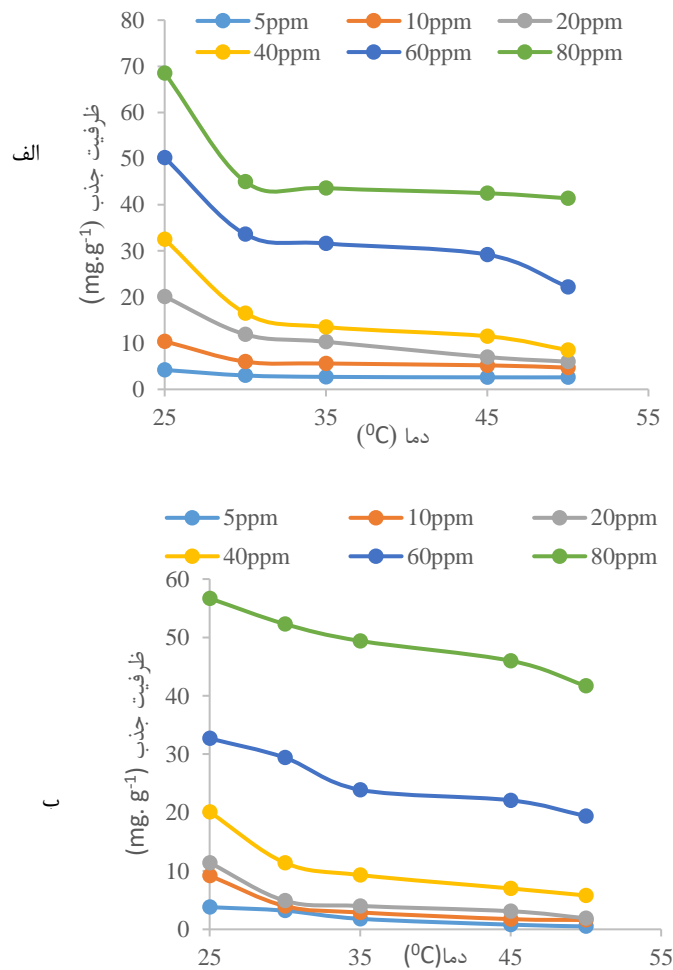
شکل (۱۰) اثر غلظت نانوجاذب گرافن و گرافن مغناطیسی (۳، ۲، ۱/۵، ۱ و ۰/۵) را در جذب BTEX ها نشان می‌دهد. نتایج نشان داد، افزایش در غلظت جاذبه‌ها ابتدا سبب افزایش ظرفیت جذب گشته و سپس کاهش را نشان می‌دهد. مشاهده راندمان جذب بالا با مقادیر کم جاذب به خواص شیمیایی و اندازه ذرات جاذب بر می‌گردد که باعث افزایش کارایی جاذب شده است. با افزایش جرم جاذب پدیده تجمع نانو ذرات دور از انتظار نبوده و کاهش سطح ویژه نانوجاذب را به دنبال داشته است که به این ترتیب با کاهش ظرفیت جذب مواجه شده است [۳۴]. بیشترین ظرفیت جذب آلاینده‌ها در غلظت ۱ g/L برای نانو جاذب گرافن و گرافن مغناطیسی در زمان ۴۰ دقیقه به ترتیب برابر ۵۶/۸ و ۶۹/۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب می‌باشد.



شکل ۱۰- اثر غلظت نانوجاذب (الف) گرافن و (ب) گرافن مغناطیسی

۳-۴-۳- اثر دما

شکل (۱۱) اثر دما در جذب BTEX ها را در شرایط بهینه نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب آلاینده‌ها برای نانو جاذب گرافن و گرافن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه به ترتیب برابر ۵۶/۸ و ۶۹/۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب می‌باشد. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان می‌دهد جذب BTEX بر روی نانو ذرات گرافن مغناطیسی اگزوترمیک بوده است [۳۵].



شکل ۱۱- اثر دما در جذب، توسط نانو جاذبهای (الف) گرافن و (ب) گرافن مغناطیسی

۳-۴-۴- آنالیز آماری داده‌ها

برای آنالیز داده‌ها و مقایسه جاذب‌های گرافن و گرافن مغناطیسی در جذب BTEX ها از نرم‌افزار JMP استفاده گردید و میانگین‌ها طبق آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ($P < 0.05$) با یکدیگر مقایسه شدند. در این مطالعه آزمایشات در غالب طرح فاکتوریل طراحی شد. بر اساس آنالیزهای انجام شده میزان حذف BTEX ها توسط گرافن و گرافن مغناطیسی دارای اختلاف معنی‌داری بود ($P < 0.05$) همچنین آنالیزهای انجام شده، میزان جذب آلاینده‌ها توسط گرافن مغناطیسی را بیشتر از گرافن

نشان داد. طبق نتایج آماری به دست آمده می‌توان ادعا نمود که گرافن مغناطیسی جاذب بهتری برای آلاینده‌های مورد آزمایش می‌باشد. این مسئله نشان می‌دهد که جذب BTEX ها توسط گرافن و گرافن مغناطیسی به ماهیت شیمیایی سطح جاذب و مشخصات خلل و فرجی و اندازه نانو ذرات بستگی دارد؛ اندازه کوچک نانو ذرات گرافن مغناطیسی (۴۵ nm) در مقایسه با نانو ذرات گرافن (۵۰nm) باعث ایجاد یک سطح نسبتاً بزرگتر می‌شود. همچنین قرار گرفتن گروه‌های اکسید آهن بر روی گرافن نیز سبب افزایش میزان بر هم کنش شده به طوریکه آلاینده‌ها در خلل و فرج مربوط به این نانو ذره به دام می‌افتند. در نهایت این دو مورد باعث شده گرافن مغناطیسی عملکرد جذب بهتری داشته باشد [۳۵ و ۳۶].

میزان جذب BTEX ها توسط نانو جاذب‌ها برای غلظت اولیه ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۴۰ دقیقه در جدول (۱) گزارش شده است. در شرایط یکسان، نتایج کارایی بهتری را برای گرافن مغناطیسی به عنوان جاذب نشان می‌دهند.

جدول ۱. میزان جذب BTEX ها با نرم افزار JMP توسط نانو جاذب‌ها

جاذب-آلاینده			BTEX-گرافن			BTEX-گرافن مغناطیسی		
پارامترها			C ₀	C _e	q _e	C ₀	C _e	q _e
			mg/L	mg/g	mg/L	mg/L	mg/g	mg/L
			۸۰	۵۶	۱۸	۸۰	۱۰/۴	۶۹/۶
								۲۳/۲

۳-۵- ایزوترم‌های جذب

نتایج بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف برای جذب BTEX ها توسط نانو جاذب گرافن و گرافن مغناطیسی در جدول (۲) گزارش شده است. نتایج حاصل از جدول نشان می‌دهد که مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و لانگمویر-فرندلیچ به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۱ و ۰/۹۸۷ و ۰/۹۹۶ برای جاذب گرافن و ضرایب همبستگی ۰/۹۹۴ و ۰/۹۸۸ و ۰/۹۹۸ برای جاذب گرافن مغناطیسی تطابق خوبی دارند.

جدول ۲. پارامترهای ایزوترم‌های جذب BTEX با جاذب‌های گرافن و گرافن مغناطیسی

ایزوترم	مدل خطی	BTEX-گرافن	گرافن مغناطیسی-BTEX
لانگمویر	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m}$	q _m = ۵۵/۵۵ b = ۰/۰۶ R ² = ۰/۹۹۱	q _m = ۷۱/۴۲ b = ۰/۱۰ R ² = ۰/۹۹۴
فرندلیچ	$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$	K _f = ۳/۲۲ n= ۱/۲۶ R ² = ۰/۹۸۷	K _f = ۶/۲۹ n= ۱/۱۳ R ² = ۰/۹۸۸

$q_m=3250$	$q_m=1800$	$Log\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_m}\right) = Log\left(\frac{1}{b q_m}\right) + \frac{1}{n} Log\left(\frac{1}{C_e}\right)$	فرنرلیچ- لانگمویر
$n=1/12$	$n=1/25$		
$b=1/90 \times 10^{-2}$	$b=1/78 \times 10^{-2}$		
$R^2=0/998$	$R^2=0/996$		
$K_T=1/33$	$K_T=0/72$	$q_e = B_T Lnk_T + B_T LnC_e$	تمکین
$B_T=18/73$	$B_T=13/71$		
$R^2=0/740$	$R^2=0/769$		
$q_d=33/54$	$q_d=26/10$	$Ln q_e = Ln q_d - \beta \varepsilon^2$	دابینین- رادشکوویچ (D-R)
$\beta = 0/45$	$\beta = 1/13$		
$R^2=0/686$	$R^2=0/701$		
$K_{RP}=7/4$	$K_{RP}=3/4$	$Ln\left(\frac{K_{RP}C_e}{q_e} - 1\right) Lna_{RP} + B LnC_e$	ردریچ- پترسون (R-P)
$a_{RP}=0/05$	$a_{RP}=0/09$		
$\beta=0/87$	$\beta=0/78$		
$R^2=0/279$	$R^2=0/803$		

۳-۶- سنتیک جذب [۳۷-۳۹].

سنتیک جذب، به منظور بررسی مکانیسم سنتیکی که فرایند جذب را کنترل می کند مورد بررسی قرار می گیرد. جهت بررسی سنتیک جذب از دو مدل شبه مرتبه اول و دوم استفاده می شود. مدل سنتیکی شبه مرتبه اول نشان می دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می باشد که در آن تغییرات با مقدار جذب در زمان، متناسب با تعداد مکانهای اشغال نشده در سطح جاذب است. معادله سنتیکی شبه مرتبه اول در معادله (۲) به صورت زیر است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل ($mg \cdot g^{-1}$)، q_t ظرفیت جذب در زمان t ($mg \cdot g^{-1}$) و k_1 ثابت سرعت سنتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می باشد.

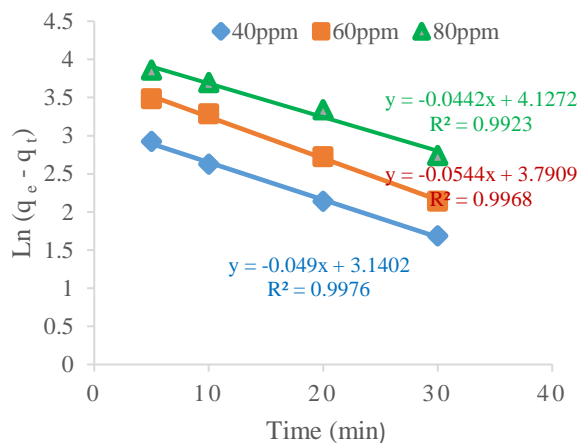
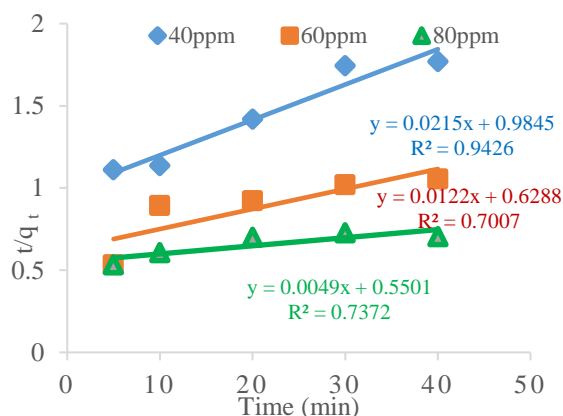
مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم، نشان می دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می کند و بر مبنای جذب فاز جامد است که در آن سرعت اشغال مکانهای جذب، متناسب با مجذور تعداد مکانهای اشغال نشده است. شکل خطی مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم در معادله (۳) به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل ($mg \cdot g^{-1}$)، q_t ظرفیت جذب در زمان t ($mg \cdot g^{-1}$) و k_2 ثابت سرعت

سنتیکی مرتبه دوم ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) می باشد.

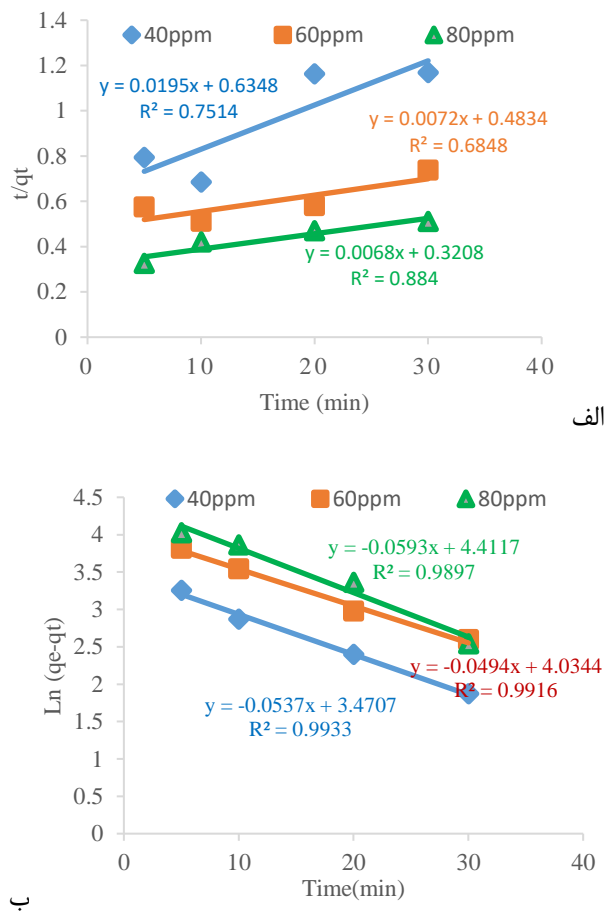
مقادیر بدست آمده برای این دو مدل در شکل های ۱۲ و ۱۳ و جدول ۳، در شرایط ثابت ($T=25^{\circ}C$ و غلظت جاذب 1 g/l) ارائه شده است. مشاهده می شود مدل شبه مرتبه اول برای این فرایند با بالاترین ضریب همبستگی مطابقت بیشتری دارد و مقدار q_e محاسبه شده به داده های آزمایشگاهی نزدیکتر است.



ب

الف

شکل ۱۲ - سنتیک (الف) شبه مرتبه اول (ب) شبه مرتبه دوم برای جذب BTEX ها توسط نانو جاذب گرافن



شکل ۱۳ - سنتیک (الف) شبه مرتبه اول (ب) شبه مرتبه دوم برای جذب BTEX ها توسط نانو جاذب گرافن مغناطیسی

جدول ۳- ثابت‌های مدل سنتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب BTEX ها بر روی نانو جاذبهای گرافن و گرافن مغناطیسی در شرایط ثابت (T=۲۵°C و غلظت جاذب ۱ g/l)

شبه مرتبه دوم		شبه مرتبه اول		غلظت BTEX		نانو جاذب
R^2	k_2	$q_e(Cal)$	R^2	k_1	$q_e(Cal)$	$mg.g^{-1}$
۰/۷۵۱	$۵/۹ \times 10^{-۴}$	۵۱/۲۸	۰/۹۹۳	۰/۰۵۳	۳۲/۱۵	۴۰
						۳۲
۰/۶۴۸	$۱/۰۷ \times 10^{-۴}$	۱۳/۸۸	۰/۹۹۱	۰/۰۴۹	۵۶/۵۱	۶۰
		۸				۵۴
۰/۸۸۴	$۱/۴۴ \times 10^{-۴}$	۱/۰۵۸	۰/۹۹۰	۰/۰۵۹	۸۲/۴۱	۸۰
		۴۷				۶۹
۰/۹۴۲	$۴/۹ \times 10^{-۴}$	۴۶/۵۱	۰/۹۹۷	۰/۰۴۹	۲۳/۱۰	۴۰
						۲۲
۰/۷۰۰	$۲/۳ \times 10^{-۴}$	۸۱/۹۶	۰/۹۹۶	۰/۰۵۴	۴۴/۲۹	۶۰
						۳۷
۰/۷۳۷	$۴/۳۶ \times 10^{-۵}$	۲۰/۰۸	۰/۹۹۲	۰/۰۴۴	۶۲/۰۰	۸۰
		۴				۵۶

۷-۳- بررسی بعضی مطالعات انجام شده تا کنون در حذف BTEX ها

ترکیبات BTEX بسیار فرار بوده و می‌توانند باعث آلودگی آب، خاک و هوا گردند لذا کنترل این آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت است.

تا کنون کارهای زیادی در راستای حذف این آلاینده‌ها از منابع مختلف انجام شده است که بعضی از این تحقیقات در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴- بررسی بعضی مطالعات انجام شده تا کنون در حذف BTEX ها

منابع	معایب	مزایا	BTEX روشهای حذف
[۴۱ و ۴۰]	استخراج مایع - مایع به طور معمول نیاز به حجم زیادی حلال آلی دارد که سمی و گران قیمت هستند، ضمن آنکه در نهایت حجم زیادی پسماند حلال‌های آلی باید دور ریخته شود.	استفاده از مایعات یونی به جای حلالهای معمولی می‌تواند جداسازی ترکیبات BTEX را آسان کند.	حذف BTEX از بنزین اصلاح شده به روش استخراج مایع - مایع با استفاده از مایعات یونی مخلوط [4empty][Tf2N] and [emim][DCA]
[۴۲ و ۴۱]	استخراج مایع - مایع به طور معمول نیاز به حجم زیادی حلال آلی دارد که سمی و گران قیمت هستند، ضمن آنکه در نهایت حجم زیادی پسماند حلال‌های آلی باید دور ریخته شود.	استخراج BTEX از نفتا می‌تواند هزینه‌ها را کاهش دهد و با فروش ماده استخراج شده می‌توان درآمد کسب کرد. استفاده از مایعات یونی به جای حلالهای معمولی می‌تواند جداسازی ترکیبات BTEX را آسان کند.	جدا کردن BTEX از خوراک نفتا به روش استخراج مایع - مایع با استفاده از مایعات یونی مخلوط [4empty][Tf2N] and [emim][DCA]
[۴۴ و ۴۳]	مقاومت مکانیکی پایین دارنده که عملاً کار با آنها را دشوار است.	آیروژلهای سیلیکا مساحت سطحی بالایی دارند بنابراین ظرفیت جذب آنها زیاد است. پایدارند و چندین بار می‌توانند جذب و واجذب داشته باشند.	حذف بخارات BTEX از جریان گازهای پساب با استفاده از سیلیکا آیروژل با استفاده از جذب سطحی
[۴۵ و ۴۶]	عدم امکان تزریق مجدد یک نمونه نشت نمونه از محل تزریق دستگاه‌های تجزیه‌کننده ظرفیت محدود استخراج سرنگ SPME به علت حجم کوچک فیبر امکان ترک خوردگی و شکستگی فیبر SPME	دیاتومه‌ها دارای نفوذ پذیری بالایی هستند. اندازه ذرات کوچک دارند، دارای سطح وسیع جذب هستند. واجذب سریع دارند. روش میکرو استخراج فاز جامد نیاز به حلال ندارد. زمان استخراج کوتاه است	جذب BTEX و MTBE از محلول های آبی بر روی دیاتومیت خام و اصلاح شده با استفاده از روش میکرو استخراج فاز جامد (SPME)
[۱۲]	سورفکتانت غیر یونی نسبتا سمی	ارزان بودن و در دسترس بودن آسان خاک رس ،	حذف BTEX ها از محیط های آبی

با خاک رس اصلاح شده با سورفکتانت غیر یونی	قدرت جذب بالا هزینه پایین انعطاف پذیری بالا	هستند.
حذف BTEX ها از محیط های آبی با نانو جاذب کربن به روش میکرو استخراج فاز جامد (SPME)	کربن فعال می تواند در ۱۸۰- ۱۲۰ درجه سانتیگراد برای بازگشت ۵۰ درصد از ظرفیت اولیه بازسازی شود، روش میکرو استخراج فاز جامد نیاز به حلال ندارد.	عدم امکان تزریق مجدد یک نمونه نشت نمونه از محل تزریق دستگاه های تجزیه کننده ظرفیت محدود استخراج سرنگ SPME به علت حجم کوچک فیبر امکان ترک خوردگی و شکستگی فیبر SPME
حذف تولوئن از هوا توسط نانوگرافن اصلاح شده با مایعات یونی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی با دکتور یونش شعله ای (GC-FID)	نانوگرافن اصلاح شده با مایعات یونی دارای مساحت سطحی بالایی هستند. نانوگرافن آب دوست هستند و می توانند به راحتی در حلال با ثبات بالایی پراکنده شوند استفاده از مایعات یونی به جای حلال های معمولی می تواند جداسازی ترکیبات BTEX را آسان کند.	[۴۶ و ۴۷]
بررسی جذب بخارات تولوئن از هوا توسط نانو گرافن و گرافن اکساید از طریق طراحی پایلوت شبیه ساز هوای اتمسفری با استفاده از جذب سطحی به کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی	گرافن اکساید و گرافن، دارای مساحت سطحی بالایی هستند هدایت بسیار عالی دارند. دارای مقاومت مکانیکی قوی می باشند.	[۹]
در فرایند جذب سطحی آلاینده های گازی هوا مانند مواد آلی، روی سطح بستری از ماده متخلخل (جاذب سطحی) که گاز در آن جریان می یابد گرفتار می شوند.	در فرایند جذب سطحی آلاینده های گازی هوا مانند مواد آلی، روی سطح بستری از ماده متخلخل (جاذب سطحی) که گاز در آن جریان می یابد گرفتار می شوند.	[۴۸]
حذف BTEX ها از خاک به روش استخراج بخارات آلاینده (SVE)	دسترس بودن تجهیزات نصب آسان وسایل داشتن کمترین مزاحمت برای سایر فعالیتهای محوطه هزینه نسبتاً پایین	روش SVE فقط در حالتی که ماده نفتی سبکتر باشد (فرارتر باشد) موفقیت آمیز خواهد بود.

با توجه به اینکه بنزین یکی از منابع مهم تولید کننده های BTEX بوده، لذا حذف این آلاینده ها قبل از انتشار آنها به محیط

زیست می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. در این تحقیق ما جذب ترکیبات BTEX از بنزین را قبل از ورود آنها به محیط زیست و ایجاد آلودگی به کمک نانو ذرات گرافن و گرافن مغناطیسی مورد مطالعه قرار دادیم. استفاده از نانو ذرات باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده و فرایند جذب به نحو مطلوب‌تری انجام می‌گیرد. به منظور جذب بهتر آلاینده‌ها ذرات گرافن را با اکسید آهن اصلاح کرده؛ با قرار گرفتن نانو ذرات اکسید آهن مساحت سطح افزایش یافته که این کاهش سطح می‌تواند ناشی از حضور اکسیدهای فلزی آهن (Fe_3O_4) باشد همچنین اصلاح سطح گرافن با اکسید آهن باعث می‌شود سطح دارای خلل و فرج بیشتری شده و آلاینده‌ها راحتتر به دام می‌افتند. [۳۵ و ۳۶].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو جاذبه‌های گرافن و گرافن مغناطیسی به روش هامرز سنتز شده و از آنها جهت حذف BTEX ها از بنزین استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات جذب، شرایط بهینه جذب مانند زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و غلظت نانو جاذب مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده از آزمایشات، افزایش ظرفیت جذب در نتیجه افزایش زمان تماس مشهود است و در زمان ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. افزایش غلظت اولیه، صعود در میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد تا در غلظت ۸۰ ppm به تعادل می‌رسند و افزایش در غلظت جاذبه‌ها ابتدا سبب افزایش ظرفیت جذب گشته و سپس کاهش را نشان می‌دهد. افزایش دما، کاهش ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. مقایسه نانو جاذبه‌ها نشان داد که گرافن مغناطیسی دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به گرافن می‌باشد. بیشترین ظرفیت جذب توسط گرافن و گرافن مغناطیسی به ترتیب ۵۶/۸ و ۶۹/۶ میلی‌گرم بر گرم تعیین گردید. آنالیزهای آماری نیز میزان جذب آلاینده‌ها توسط گرافن مغناطیسی را بیشتر از گرافن نشان داد ($P < 0.05$). جذب BTEX ها توسط گرافن و گرافن مغناطیسی به ماهیت شیمیایی سطح جاذب و مشخصات خلل و فرجی آن بستگی دارد؛ بنابراین افزایش میزان جذب در گرافن مغناطیسی نسبت به گرافن ناشی از تغییر سطح در اثر قرارگرفتن اکسید آهن و سایز آن می‌باشد. مطالعات ایزوترمی نشان داد مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و لانگمویر-فرندلیچ برای جذب این آلاینده‌ها توسط جاذبه‌های مورد مطالعه تطابق بهتری دارند. برای بررسی سنتیک جذب از دو مدل شبه مرتبه اول و دوم استفاده گردید. بررسی نتایج حاصل، نشان دهنده تطبیق خوب داده‌های تجربی با مکانیسم شبه مرتبه اول است.

۵- منابع

- [1] M. Caselli, G. Gennaro, A. Marzocca, L. Trizio and M. Tutino, *Chemosphere*. **81** (2010) 306.
- [2] B. T. Mohammad, M. C. Veiga and C. Kennes, *Biotechnology and Bioengineering*. **97** (2007) 1423.
- [3] C. L. Chen, H. Y. Fang and C. M. Shu, *J Air Waste Manage.* **55** (2005) 1487.
- [4] S. H. Lin and C.Y. Huang, *Journal of Hazardous Materials*. **70** (1999) 21.
- [5] M. Aivalioti, I. Vamvasakis and E. Gidarakos, *Journal of Hazardous Materials*. **178** (2010) 136.
- [6] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi and S. Kokot, *Journal of Colloid and Interface Science*. **305** (2007) 17.

- [7] S. Gitipour, K. Narenjkar, E. Sanati Farvash and H. Asghari, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. **12** (2014) 129.
- [8] B. Rezaee, Khajeh Nasir al-Din Toosi Industrial University, *Master thesis, Faculty of Civil Engineering*, (1389) 177.
- [9] H. Shirkhanloo, M. Osanloo and O. Qurban Dadras, *International Journal of Occupational Hygiene*. **6** (2014) 1.
- [10] J. Mostafa, Sh. Hamid, G. Farideh, T. Akram, A. Kamal, Gh. Mehdi, *J. Of Health and Safety at Work*, **1** (1395) 29, in persian.
- [11] L. Marcos, P. Navarro, G. Julian and R. Francisco, *American Chemical Society*. **28** (2014) 6666.
- [12] N. Heshmatollah, K. Haji, Gh. Nader, N. Mahnaz, M. M. Fazel, *J. Of Ilam University of Medical Sciences*, **5** (1394) 57, in prsian.
- [13] F. U. Changjing, G. Zhao, H. Zhang and S. Li, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 6269.
- [14] N. I. Zaabaa, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W.W Liu and C. H. Voon, *Procedia Engineering*. **184** (2017) 469.
- [15] M. F. Zainuddin, N .H Nik Raikhan, N. H. Othman and W. F. H. Abdullah, *IOP Conf. Ser: Mater Sci Eng.* **358** (2018) 012046.
- [16] A. Ghavami Nejad, S. Hashmi, H. I. Joh, S. Lee, Y.S. Lee, M. Vatankhah Varnoosfaderani and F. J. Stadler, *Phys Chem Chem Phys*. **16** (2014) 8675.
- [17] C. Wang, S. Lei, X. Li , S. Guo, P. Cui, X. Wei, W. Liu and H. Liu, *Sensors*. **18** (2018) 1.
- [18] C. Wang, C. Feng, Y. Gao, X. Ma, Q. Wu and Z. Wang, *Chemical Engineering Journal*. **173** (2011) 97.
- [19] M, Musa, W. A. Wan Ibrahim, F. Mohd Marsina, A. S. Abdul Keyona and H. Rashidi Nodeh, *Food Chemistry*. **265** (2018) 172.
- [20] J. Aftab, M. Dost, R. Mujee and J. Hifsa, *World Scientific News*. **107** (2018) 149.
- [21] J. Sh. Fateme, Sh. Afsaneh, B. Zohreh, *J. Of Applied Chemistry*, **40** (1395) 145, in Persian.
- [22] N. Ayawei, A. N, Ebelegi and D. Wankasi, *Journal of Chemistry*. (2017) 3039817.
- [23] D. Balarak, F. Kord Mostafapou, H. Azarpira and A. Joghataei, *Journal of Pharmaceutical Research International*. **20** (2017) 1.
- [24] J. Kamau and G. Kamau, *Mod Chem Appl*. **5** (2017) 1.
- [25] D. Hamid, M. N. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1397) 9, in Persian.
- [26] E. Elnaz, D. Mohammad Hadi, M. Amir Hossein, R. Noshin, *Iranian Journal of Health and Environment*, **2** (1392) 257, in Persian.
- [27] G. Wu, X. Xu, X. H and Y. Yan, *Polymers*. **10** (2018) 2.
- [28] J. Z. Feng, Z. Zhang, F. Z. Xie, H. Xuan, H. C. Xia, L. Zhu and W. C. Oh, *Journal of the Korean Ceramic Society*. **51** (2014) 570.
- [29] <http://www.nanoinnova.com/uploads/features/7665255.pdf>

- [30] F. A. Banat and S. Al-Asheh, *Environ Engg and Policy*. **2** (2000) 85.
- [31] M.T. Uddin, M. S. Islam and M. Z. Abedin, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. **2** (2007) 124.
- [32] S. Mishra and J. Bhattacharya, *Indian Journal of Chemical Technology*. **13** (2006) 298.
- [33] A. H. Mahvi, A. Maleki and A. Eslami, *American Journal of Applied Sciences*. **1** (2004) 321.
- [34] M. Faranak, P. Mehdi, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 157, in Persian.
- [35] S. Sun, T. Jiao, R. Xing, J. Li, J. Zhou, L. Zhang and Q. Penga, *RSC Adv*. **8** (2018) 21644.
- [36] N. Sayyed Reza, Sh. Mahsa, *J. Of Applied Chemistry*, (1396) 29, in Persian.
- [37] M. Larriba, P. Navarro and F. Rodríguez, *American Chemical Society*. **28** (2014) 6666.
- [38] M. Larriba, P. Navarro, J. G, Emilio, J. García and F. Rodríguez, *Separation and Purification Technology*. **15** (2015) 1.
- [43] S. Standeker., Z. Novak and Z. Knez, *Journal of Hazardous Materials*. **165** (2009) 1114.
- [44] M. Aivaliti, I. Vamvasakis and E. Gidarakos, *Journal of Hazardous Materials*. **178** (2010) 136.
- [45] N. Baimatova, M. Derbissalin, A. Kabulov and B. Kenessov, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. **18** (2016) 123.
- [46] T. Shahnaz, Sh. Hamid, M. H. sayyed alireza, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 203, in Persian.