

کاربرد گرافن اکسید پلیمره شده برای بهینه‌سازی حذف اورتو زایلن از آب توسط

روش رویه پاسخ

آویده عزیزی^۱، الهام منیری^{۲*}، امیرحسام حسینی^۳، همایون احمدپناهی^۴ و فاطمه کاهی^۵

۱. دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران.
avideh_85@yahoo.com.

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین، پیشوا، تهران، ایران.

۳. دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران.
ahassani@srbiau.ac.ir

۴. استاد گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
h.ahmadpanahi@iauctb.ac.ir

۵. کارشناسی مهندسی شیمی، رئیس روابط عمومی شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران.
kahi2005@gmail.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۰۳/۱۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۶/۰۵/۰۱

چکیده

در این تحقیق، میزان حذف اورتو زایلن با استفاده از گرافن اکسید پیوند داده شده با پلیمر متیل وینیل کتون و آنیلین با روش رویه پاسخ بررسی شد. آماده‌سازی جاذب با استفاده از فرایند پلیمریزاسیون توسط آغازگر آمونیوم پرسولفات و پلیمر متیل وینیل کتون انجام شد. سپس، محصول توسط آنیلین اصلاح شد. جاذب نهایی با طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۱، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۳ و آزمایش بی‌ای تی^۴ آنالیز شده است. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها، از روش رویه پاسخ استفاده شد و تأثیر پارامترهای منتخب (زمان تماس، pH و میزان جاذب) بر جذب اورتو زایلن از آب، آزمایش شد. به‌علاوه، شرایط بهینه برای رسیدن به درصد حذف ۷۵ درصد به‌دست آمد (زمان تماس برابر با ۱۱ دقیقه، pH برابر با ۴/۳۵ و میزان جاذب برابر با ۲/۴۳ گرم بر لیتر). نتایج حاصله نشان داد که درصد حذف اورتو زایلن با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت شرایط بهینه، برابر با ۷۴/۵ درصد بوده است. در این مقاله، میزان ضریب همبستگی برای جذب اورتو زایلن ۹۹/۲۷ درصد به‌دست آمد که نشان‌دهنده اعتبار مدل است.

کلیدواژه

اورتو زایلن، پلیمریزاسیون، جذب، روش رویه پاسخ، گرافن اکسید.

۱. سرآغاز

تصفیه شده در کنار حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست، از موضوعات چالش برانگیز برای محققان بوده است. یکی از صنایعی که امروزه در طیف گسترده‌ای در خدمت بشر قرار گرفته صنایع نفت، گاز و پتروشیمی است. با توجه به گستردگی صنعت نفت و حجم بالای پساب، این صنایع یکی از موضوعات مهم در دنیا و

در دنیای امروز با توجه به پیشرفت تکنولوژی و صنعت، حضور آلاینده‌ها در محیط‌زیست و مشکلات ناشی از آنها بیش از پیش مورد بحث قرار گرفته است. از طرفی دیگر کمبود منابع آب در سال‌های اخیر، یکی از موضوعات قابل توجه در دنیا است. بنابراین استفاده مجدد از پساب‌های

است که ظرفیت جذب بسیار بالایی نسبت به دیگر جاذب‌ها دارد (Sitko et al., 2014). تحقیقات بسیاری در ارتباط با جاذب‌هایی مانند کربن فعال انجام شده است که نتایج مناسبی را در برداشته؛ اما جاذب‌های بر پایه گرافن اکسید در زمان تماس کمتر (مناسب برای پاکسازی فوری) و در مرحله اولیه جذب، حذف بسیار مناسبی را نسبت به جاذب‌هایی دیگر همانند کربن فعال داشته‌اند. اصلاح و پلیمریزاسیون گرافن می‌تواند کاربری‌ها (Xu & Yang, 2014) و همچنین حجم حفرات گرافن اکسید را افزایش دهد (Azizi et al., 2016, 2017). بنابراین، با استفاده از روش‌های نو به همراه جاذب‌های نو، هم می‌توان به پاک بودن محیط زیست کمک کرد و هم مجدداً از پساب تصفیه شده به‌عنوان منبع آبی با ارزش در زمینه‌های مناسب استفاده کرد و راه حل مفیدی را برای بحران کمبود آب کشور ارائه داد.

از این رو در این تحقیق گرافن اکسید توسط روش هامر سنتز شده و در سه مرحله، پلیمر و اصلاح شد. حذف اورتو زایلن از محلول آبی با استفاده از جاذب گرافن اکسید اصلاح شده بررسی شد. برای رسیدن به این هدف، یکی از روش‌های طراحی آزمایش با رویه پاسخ استفاده شد که در آن سه پارامتر زمان تماس، pH و میزان جاذب بررسی شد. در پایان، با استفاده از روش رویه پاسخ^۷ بهینه‌سازی برای حذف اورتو زایلن انجام گرفت و آزمایش جذب در شرایط بهینه انجام و با نتایج مدل مقایسه شد.

۲. مواد و روش بررسی

۱.۲. تهیه جاذب

۱.۱.۲. سنتز گرافن اکسید

در این پژوهش، برای ساخت گرافن اکسید از روش هامر استفاده شده است (Hummers and Offeman, 1958). در ابتدای واکنش ۲۳۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ (۹۵٪-/۹۷٪) با ۱۰ گرم گرافیت، در بشر ۵ لیتری مخلوط شد. سپس ۵ گرم نیترات سدیم به ظرف واکنش اضافه و به

به‌خصوص در کشورهای نفت خیز مانند ایران است. پاکسازی این نوع آلاینده‌ها جزئی از ضروریات تلقی می‌شود. زایلن از جمله مؤلفه‌های آلی فرار نفتی است که سمی و سرطان‌زا است. (Su et al., 2010). زایلن یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک خطرناک و ماندگار در سایت‌های آلوده است که از طریق نشت تانک‌های ذخیره و محصولات نفتی مانند بنزین و سوخت دیزلی می‌تواند وارد محیط زیست شده و سلامتی انسان‌ها، جانوران و محیط‌زیست را به خطر بیندازد (Hosseinzadeh et al., 2011; Kim et al., 2013). در نتیجه، حذف زایلن از آب‌های سطحی و زیرزمینی امری ضروری است.

از روش‌های متداولی مانند روش‌های مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، برای جمع‌آوری، حذف و پاکسازی آب‌های دریا از آلودگی‌های نفتی استفاده شده است. امروزه، به‌منظور تصفیه منابع آب با هزینه کم و با راندمان بالا، از فناوری جذب، به‌طور گسترده به‌عنوان روشی مطلوب و سازگار استفاده می‌شود. فرایند جذب، به‌دلیل پایداری مناسب شیمیایی، تنوع ساختاری و چگالی کم و مناسب برای تولیدات در مقیاس بزرگ، یکی از مناسب‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود. همچنین محققان در فرایند جذب، توجه ویژه‌ای به مواد بر پایه کربن داشته‌اند (Chawdhury and Balasubramanian, 2014).

گرافن، یکی از جدیدترین عضو خانواده کربن است که در قرن ۲۱ پدید آمده است (Dubey et Deng et al., 2010; al., 2014). نووسلو^۵، جی^۶ و همکاران، در سال ۲۰۰۴ گرافن را با توجه به خواص بی‌سابقه الکتریکی، مکانیکی، حرارتی، بصری و حمل و نقل آن، مطالعه کرده‌اند. به‌علت نسبت بی‌نهایت بالای سطح به حجم گرافن، خاصیت احیا و استفاده مجدد آن برای جذب بدون کاهش ظرفیت جذب و همچنین دوستاند محیط‌زیست، به تدریج در بسیاری از تحقیقات، مطالعه و جاذبی بالقوه برای تصفیه آب معرفی شده است (He et al., 2013; Chawdhury and 2014). گرافن اکسید یکی از مشتقات گرافن

میلی گرم) را به محلول اضافه کرده، واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۵ ساعت، در شرایط اتمسفر نیتروژن و تحت رفلاکس به هم زده شد. مخلوط پس از شستشو با متانول، فیلتر شده و در دمای اتاق خشک می شود. محصول نهایی توسط آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شد.

۳.۱.۲. اصلاح GO-MVK^۱

جاذب حاصله از مرحله پیشین به همراه ۱۵۰ میلی لیتر اتانول مخلوط شده و سپس ۵۰ میلی لیتر آنیلین به آن اضافه شد. مخلوط در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۶ ساعت، در شرایط اتمسفر نیتروژن، تحت رفلاکس و در سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه به هم زده شد. جاذب فیلتر و با اتانول شستشو داده شد و در پایان، جاذب اصلاح شده در آون خلاء در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۰۰ میلی بار به مدت ۳ روز قرار گرفت. محصول نهایی توسط آنالیزهای طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و آزمایش بی ای تی بررسی شد.

۲.۲. شناسایی ترکیبات آلی با دستگاه جی سی اف آی دی^۱

غلظت مونوآروماتیک در آب با استفاده از گاز کروماتوگراف مجهز به شناساگر یونیزاسیون شعله (GC-FID) اندازه گیری شد. دستگاه با مشخصه Agilent ۶۸۹۰ N GC، بوده است. روش نمونه گیری در این دستگاه به صورت هد اسپیس^۱ بوده است و نمونه ها به طور مستقیم به دستگاه تزریق شده اند. دمای تزریق ۲۱۰ درجه سانتی گراد و حجم تزریق ۲ میکرو لیتر بوده است. آنالیز در ستونی به طول ۳۰ متر، قطر ۰/۳۲ میلی متر، ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر و توسط گاز حامل N_۲ انجام گرفت. محلول های شاهد از مونوآروماتیک در شرایط مشابه قرار گرفته و بررسی شدند تا از هر گونه افت غلظت در اثر تبخیر یا

کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق مخلوط شد. سپس آهسته آهسته ۳۰ گرم پرمنگنات پتاسیم به ظرف واکنش اضافه شد. بشر در حمام آب یخ قرار گرفت و پس از ۲ ساعت هم زدن، ۴۶۰ میلی لیتر آب مقطر به بشر اضافه شد در این مرحله مقداری گاز تولید می شود. در مرحله بعدی، آرام آرام ۳۲۵ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (۳۰ درصد) به محلول اضافه شد تا باقی مانده پرمنگنات پتاسیم کاهش یابد. واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای بین ۹۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد هم خورد تا به تولید مقدار بسیار زیادی بخار آب به صورت کف انجامید. رنگ محلول تبدیل به سبز لجنی شد و با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد. سپس با اسید کلریدریک (۳ درصد) شستشو داده شد تا یون های سولفیت حذف شوند. در پایان چندین بار ماده با آب مقطر شسته شد تا pH محلول به حالت خنثی برسد. در این مراحل میزان بالایی از نمک هایی که به حضور ناخالصی در گرافن اکسید منجر می شوند، حذف شدند. سپس گرافن اکسید در آون در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ روز قرار گرفت. محصول نهایی توسط آنالیزهای طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و آزمایش بی ای تی بررسی شد.

۲.۱.۲. پلیمریزاسیون گرافن اکسید

محلولی از دی متیل فرمامید (۲۰ میلی گرم) و گرافن اکسید (۲ گرم) آماده و در دمای اتاق به هم زده شد. سپس، ۱۰ میلی لیتر آلایل آمین به مخلوط اضافه و با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ روز به هم زده شد. در پایان، سوسپانسیون توسط دی متیل فرمامید شسته و پس از فیلتر شدن در دمای اتاق خشک شد. ماده مورد نظر توسط طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه آنالیز شد. جاذب تهیه شده از مرحله قبل و ۳۰ میلی لیتر از متانول را وارد بالن ته گرد کرده و توسط همزن مغناطیسی مخلوط می شود. سپس، آمونیوم پر سولفات (۰/۷۵ گرم) و متیل وینیل کتون (۳۰

۴.۲. طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ

یکی از روش‌های نوین طراحی آزمایش، روش رویه‌های پاسخ است که خود به طرح‌های برازش مدل مرتبه نخست و برازش مدل مرتبه دوم تقسیم‌بندی می‌شود. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌بندی و تحلیل مسائلی که پاسخ مورد نظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد مفید است و هدف آن بهینه‌سازی این پاسخ است. کاربرد طراحی آزمایش می‌تواند موجب کاهش زمان و هزینه‌های کلی برای رسیدن به نتایج فرایند شود. بدین منظور از نرم‌افزار مینی تب^{۱۳} برای طراحی آزمایش و توسعه مدل درجه دوم برای بازدهی حذف ترکیب مونوآروماتیک نفتی منتخب توسط جاذب مورد نظر استفاده شده است. در ابتدا متغیرهای آزمایش انتخاب و محدوده آنها توسط نرم‌افزار مشخص شد. طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار با مجموع ۲۰ آزمایش شامل ۸ نقطه مکعبی، ۶ نقطه محوری و ۶ نقطه تکرار در نقطه مرکزی مکعب بر اساس طرح مرکب مرکزی انجام گرفته و سپس آزمایش شدند. مقدار α برای دوران‌پذیری طرح ۱/۶۸۲ انتخاب شده است. محدوده و سطوح متغیرهای انتخاب شده برای جذب مونوآروماتیک نفتی در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است که غلظت اولیه آلاینده و سرعت به هم زدن در تمامی آزمایش‌ها مربوط به فرایند جذب اورتو زایلن توسط GO-MVK-ANI به ترتیب ۲۰ میلی گرم بر لیتر و ۱۵۰ دور بر دقیقه انجام شده است.

چسبندگی به دیواره ظروف جلوگیری شود. استوک‌های شاهد در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر آماده و همراه نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند.

۳.۲. آزمایش‌های جذب (سیستم بچ^{۱۱})

محلول‌های ۵۰ میلی لیتر از اورتو زایلن با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر همراه با مقدار جاذب مورد نظر از GO-MVK-ANI^{۱۲} تهیه شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق (۳ ± ۲۳ درجه سانتی‌گراد) انجام شد. محلول‌ها در بالن‌های به حجم ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شدند و کاملاً با پارافیلیم پوشیده شدند. محلول‌های تهیه شده بر شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. پس از اتمام واکنش جذب، جاذب توسط فیلتر سرنگی (به اندازه ۰/۲۲ میکرومتر) از محلول‌های مونوآروماتیک جدا شده و محلول‌ها در ظروف شیشه‌ای قهوه‌ای تمیز ریخته شده و غلظت مواد، قبل و پس از جذب توسط دستگاه جی سی با شناساگر یونیزاسیون شعله اندازه‌گیری شد. میزان جذب ترکیبات از طریق معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (1)$$

$$RE(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (2)$$

که q_e ، جذب تعادلی در فاز جامد (میلی گرم بر گرم)، C_e ، غلظت مونوآروماتیک در فاز اولیه (میلی گرم بر لیتر)، C_0 ، غلظت مونوآروماتیک در فاز تعادل (میلی گرم بر لیتر)؛ v حجم محلول (لیتر)؛ m ، جرم ماده خشک جاذب (گرم) و RE درصد حذف ترکیب نفتی هستند.

جدول ۱. محدوده و سطوح آزمایشگاهی متغیرهای آزمایش

محدوده و سطوح					واحد	فاکتور (x_i)	متغیرها
$-\alpha$	-۱	۰	۱	α			
۱۰/۹۱	۴۵	۹۵	۱۴۵	۱۷۹/۰۹	دقیقه	X_1	زمان تماس
۴/۳۱	۵	۶	۷	۷/۶۸	-	X_2	pH اولیه
۰/۰۵	۰/۸	۱/۹	۳	۳/۷۵	گرم بر لیتر	X_3	میزان جاذب

(2013; Sharma et al., 2014) پیک CH_2 نیز در حدود 1421 cm^{-1} دیده می‌شود (Ganesan et al., 2013). انرژی مربوط به پیک 1720 cm^{-1} متعلق به گروه‌های $\text{C}=\text{O}$ است (Zhang et al., 2012; Sharma et al., 2014). پیک $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک در مقدار 2922 cm^{-1} مشاهده شد (Chen et al., 2013; Sharma et al., 2014). پیک ناشی از گروه $\text{O}-\text{H}$ را می‌توان در انرژی‌های 3440 و 1628 cm^{-1} به وضوح دید (Konaganti et al., 2010; Yang et al., 2014).

(جاذب GO-AA)، پیک در ناحیه 1034 cm^{-1} متعلق به پیوند $\text{C}-\text{O}$ است (شکل ۱) (Liu et al., 2016). پیک جذبی 3363 cm^{-1} حضور گروه‌های $\text{N}-\text{H}$ و $\text{O}-\text{H}$ را نشان می‌دهد (Auta and hameed, 2013).

برای GO-MVK، پیک‌های واقع در 1419 cm^{-1} و 1082 به ترتیب مربوط به گروه‌های CH_2 و $\text{C}-\text{O}$ هستند (Chen et al., 2013; Ganesan et al., 2013). نوارهای جذب قرار گرفته در 1736 و 1631 cm^{-1} به ترتیب منسوب به پیوندهای ارتعاشی $\text{C}=\text{O}$ و $\text{O}-\text{H}$ هستند (Sharma et al., 2014; Yang et al., 2014). پیک جذبی در 3410 cm^{-1} وجود گروه‌های عاملی $\text{N}-\text{H}$ و $\text{O}-\text{H}$ را تأیید می‌کند (Auta & hameed, 2013). برای جاذب نهایی، باند 1083 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ است (Chen et al., 2013). پیک در اطراف 1415 cm^{-1} متعلق به پیوند ارتعاشی $\text{C}=\text{N}$ است (Sharma et al., 2014). باندهای جذبی در 1723 و 1587 cm^{-1} حاکی از وجود گروه‌های $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک هستند (Umar et al., 2014; Yang et al., 2014). در پایان، پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های $\text{O}-\text{H}$ و $\text{N}-\text{H}$ و گروه‌های $\text{C}-\text{H}$ آروماتیک را می‌توان در انرژی‌های 3225 و 3030 cm^{-1} مشاهده کرد (Umar et al., 2014).

آنالیز بی‌ای تی برای جاذب نهایی انجام شد و نتایج آن در جدول ۲ آمده است. بر اساس نتایج جدول ۲، حجم منافذ به میزان کمی افزایش پیدا کرد ولی قطر منافذ از $4/853$ به $23/187$ نانومتر ارتقاء پیدا کرد. این افزایش به

سپس توسط نرم‌افزار مینی تب، تحلیل داده‌های آزمایشگاهی انجام می‌شود. به منظور محاسبات آماری، متغیرهای X_i (مقدار حقیقی متغیر مستقل) توسط معادله ۳ به صورت x_i (مقدار بدون بعد متغیر مستقل) کدبندی می‌شوند (Azizi et al., 2012).

$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\delta X} \quad (3)$$

پس از انجام تحلیل داده‌ها توسط مینی تب، مدل چند جمله‌ای درجه دومی (معادله ۴) که تطبیق یافته با نتایج آزمایشگاهی است به دست آمده تا براساس آن بهینه‌سازی فرایند انجام شود.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

که در آن y ، پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل؛ b_0 ، ضریب ثابت؛ b_i ، ضرایب خطی؛ b_{ii} ، ضرایب درجه دوم؛ b_{ij} ، ضرایب اثر متقابل و x_i و x_j مقادیر کدبندی شده متغیرهای آزمایش هستند (Hameed et al., 2008; Tan et al., 2008). پس از توسعه مدل برای نتایج آزمایشگاهی، شایستگی و اعتبار مدل درجه دوم از طریق مقدار ضریب همبستگی (R^2) و نمودارهای تحلیل خطای مانده بررسی شد. در پایان، مقادیر بهینه پارامترها ارزیابی شد و درصد حذف اورتوزایلن از محلول آبی توسط GO-MVK-ANI بدست آمد.

۳. نتایج

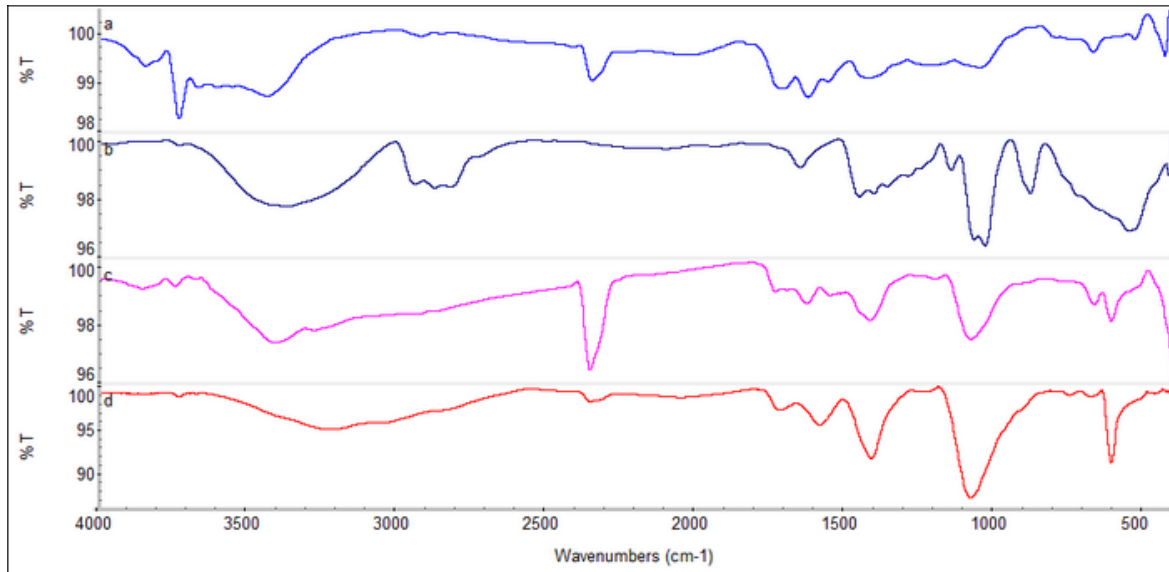
۳.۱. شناسایی جاذب‌ها

آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه برای جاذب‌های $^{14}\text{GO-AA}$ ، $^{15}\text{GO-MVK}$ و GO-MVK-ANI انجام شد که نتایج زیر را در برداشت.

برای جاذب گرافن اکسید بر اساس آنالیز موردنظر (شکل ۱)، پیک جذبی مربوط به گروه $\text{C}-\text{O}$ را می‌توان در انرژی‌های 1222 و 1054 cm^{-1} مشاهده کرد (Chen et al.,

می‌شود. جاذب نسبت به پایه خود یکدست‌تر شده است و به صورت لایه‌های منظمی تبدیل شده است. همچنین، خلل و فرج آنها افزایش یافته که این نتیجه در نتایج بی‌ای تی هم مشاهده شده است.

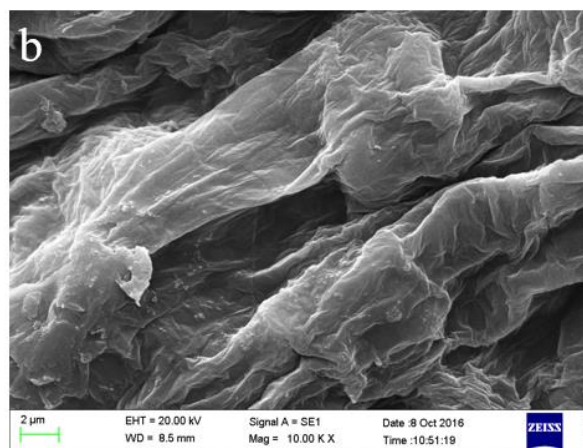
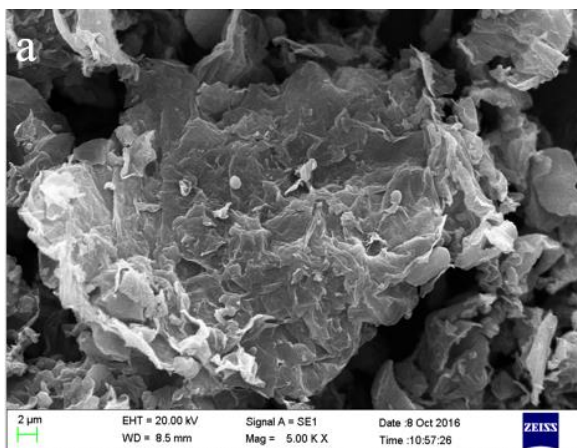
دلیل وجود گروه‌های عاملی است که در اثر اصلاح جاذب به وجود آمده‌اند و باعث ایجاد فضا در نانو جاذب شده‌اند. خصوصیات مورفولوژی GO-MVK-ANI با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ مشاهده



شکل ۱. آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه برای (a) GO، (b) GO-AA، (c) GO-MVK، (d) GO-MVK-ANI

جدول ۲. مشخصات بافتی نمونه GO-MVK-ANI

پارامترها	روش محاسبه	مقادیر	مقادیر
سطح ویژه BET (m ² /g)	BET	۳/۸۷	۱۳/۲۴
حجم منافذ (cm ³ /g)	BJH adsorption	۰/۰۲۲	۰/۰۱۶
قطر منافذ (nm)	BJH adsorption	۲۳/۱۸۷	۴/۸۵۳



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از (a) GO و (b) GO-MVK-ANI

دقیقه انتخاب شده است. نمودارهای پاسخ سطح به صورت تابعی از زمان تماس و pH اولیه و همچنین به صورت تابعی از زمان تماس و میزان جاذب در غلظت اولیه، ثابتی از ترکیب مونوآروماتیک (۲۰ میلی گرم بر لیتر) در نمودارهای ۴ الف، ب نشان داده شده‌اند.

۲.۲.۳. اثر pH اولیه بر بازدهی حذف اورتو زایلن

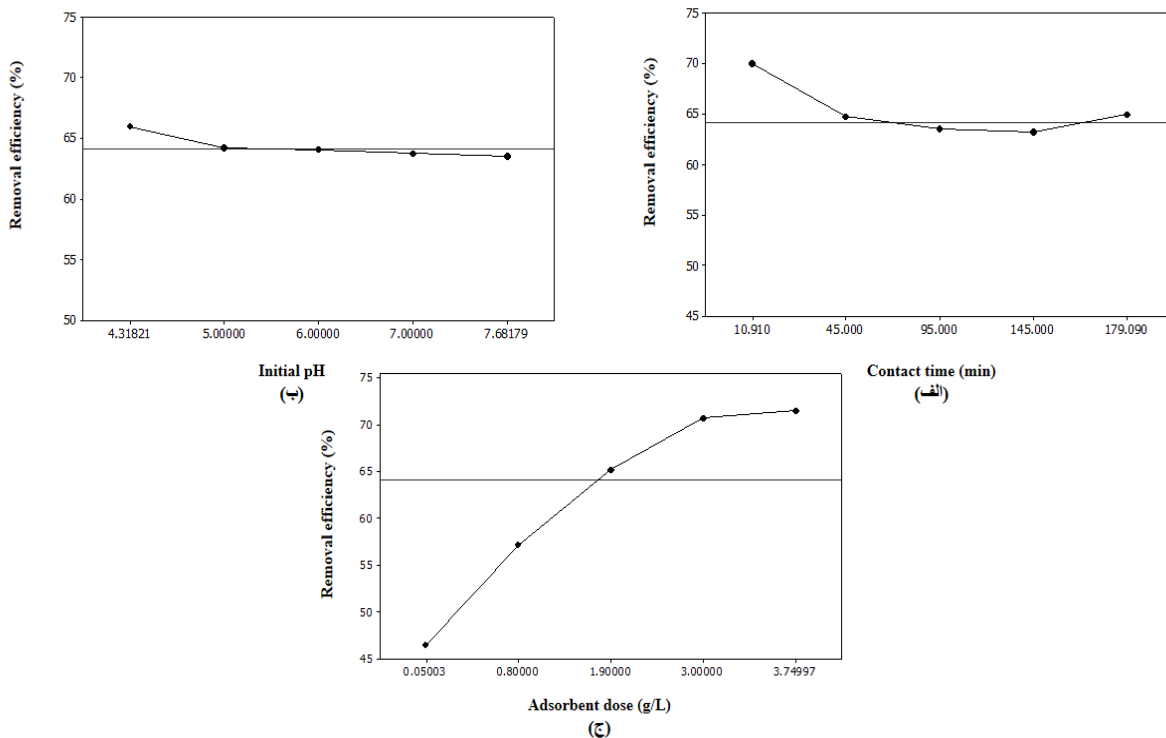
همانطور که در شکل ۳ ب مشاهده می‌شود، تغییر pH اولیه بر میزان بازدهی حذف ترکیب مونوآروماتیک نفتی اثر چندانی نداشته است. این مسئله گویای این است که جاذب GO-MVK-ANI پایداری بالایی در برابر تغییرات pH دارد (Su et al., 2010). همچنین نمودارهای پاسخ سطح به صورت تابعی از pH اولیه و زمان تماس و همچنین به صورت تابعی از pH اولیه و میزان جاذب در غلظت اولیه ثابتی از ترکیب مونوآروماتیک (۲۰ میلی گرم بر لیتر) در نمودارهای ۴ ب، ج نشان داده شده‌اند.

در پایان توسط آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مقادیر عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن مشخص شده است. جاذب گرافن اکسید دارای ۵۲/۴۳ درصد کربن و ۴۷/۵۷ درصد اکسیژن بود در حالی که پس از اصلاح مقادیر عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن به ترتیب به ۴۳/۳۳ درصد، ۵۱/۷۱ درصد و ۴/۹۶ درصد برای جاذب GO-MVK-ANI رسیده است.

۲.۳. جذب اورتو زایلن به GO-MVK-ANI

۱.۲.۳. اثر زمان تماس بر بازدهی حذف اورتو زایلن

با توجه به شکل ۳ الف، بیشترین جذب اورتو زایلن در دقایق ابتدایی رخ داده است و با افزایش زمان، میزان حذف کم و سپس ثابت می‌شود. این روند به این علت است که در دقایق نخست، میزان سایت‌های فعال جاذب برای دسترسی بیشتر است (Azizi et al., 2016). از این رو، مقدار زمان تماس تعادل برای اورتو زایلن در این فاز ۱۱



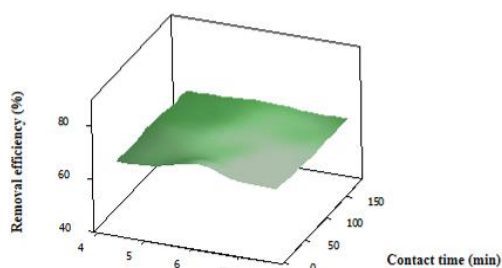
شکل ۳. نمودارهای اثر اصلی هر متغیر بر حذف اورتو زایلن (%) توسط GO-MVK-ANI: (الف) اثر زمان تماس (ب) pH اولیه (ج) اثر میزان جاذب

همچنین ضرایب تابع پاسخ، مقادیر t و احتمال (P) برای بازدهی سیستم توسط داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده و در جدول ۴ آمده‌اند.

با توجه به ضریب رگرسیون به دست آمده از تحلیل داده‌ها از نتایج روش رویه پاسخ، مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای بازدهی حذف اورتو زایلن توسط GO-MVK-ANI به صورت معادله ۵ خواهد بود. شایان ذکر است که مقادیر پیش‌بینی‌شده بازدهی حذف اورتو زایلن با معادله‌های مربوطه محاسبه شده‌اند.

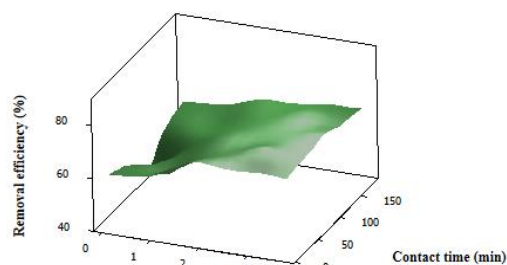
(۵)

$$Y = 64.6568 - 1.0551x_1 - 0.4543x_2 + 7.0327x_3 + 1.0662x_1^2 + 0.0940x_2^2 - 1.9390x_3^2 - 0.7500x_1x_3 - 1.2500x_2x_3$$



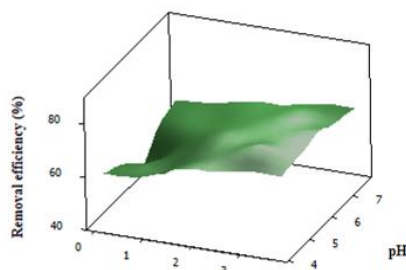
pH

(ب)



Adsorbent dose (g/L)

(الف)



Adsorbent dose (g/L)

(ج)

شکل ۴. نمودار رویه پاسخ برای GO-MVK-ANI روی درصد حذف اورتو زایلن به صورت تابعی از: (الف) زمان تماس و میزان جاذب (ب) زمان تماس و pH اولیه (ج) pH اولیه و میزان جاذب

همان طور که مشاهده می شود مقادیر پیش بینی شده نزدیک به مقادیر آزمایشگاهی بود. این مطلب می تواند خوبی تطبیق مدل بر نتایج آزمایشگاهی را تأیید کند.

۲.۴.۳. آنالیز واریانس

مقدار احتمال برای معادله رگرسیون کوچکتر از ۰/۰۵ (با) در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵ درصد) بود و این نشان می دهد که مدل چند جمله ای درجه دوم بر نتایج آزمایشگاهی خوب منطبق شده است (جدول ۵).

۴.۳. بررسی اعتبار مدل

به منظور بررسی صحت و اعتبار مدل پیش بینی شده توسط نرم افزار مینی تب، مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، آنالیز واریانس و نمودارهای تحلیل خطای مانده بررسی شدند.

۱.۴.۳. ضریب همبستگی (R^2)

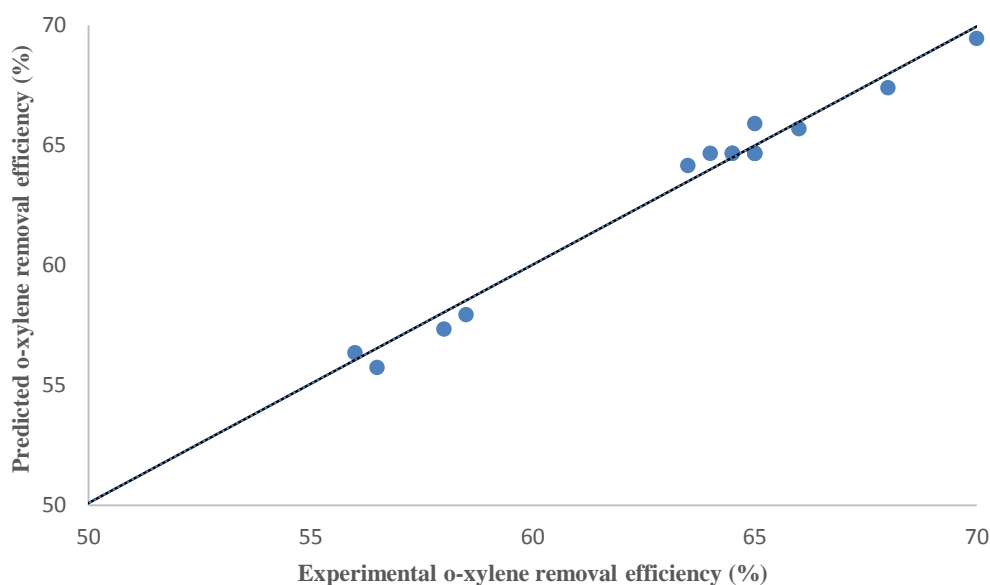
میزان R^2 برابر با ۹۹/۲۷ درصد برای بازدهی حذف اورتو زایلن توسط GO-MVK-ANI از نتایج آنالیز واریانس به دست آمده که اعتبار مدل را تأیید کرده است. همچنین شکل ۵ مقادیر پیش بینی شده را به ازای نتایج به دست آمده آزمایشگاهی برای حذف ترکیب مورد نظر نشان می دهد.

جدول ۳. ماتریس طرح مرکب مرکزی و نتایج

شماره آزمایش	زمان تماس (x_1)	pH اولیه (x_2)	میزان جاذب (x_3)	درصد حذف اورتو زایلن آزمایشگاهی	درصد حذف اورتو زایلن پیش بینی شده
۱	۰	-۱/۶۸۲	۰	۶۶	۶۵/۶۸۷
۲	-۱	-۱	۱	۷۴	۷۴/۴۲۰
۳	-۱	۱	-۱	۵۸/۵	۵۷/۹۴۶
۴	۰	۰	۰	۶۵	۶۴/۶۵۷
۵	۰	۱/۶۸۲	۰	۶۳/۵	۶۴/۱۵۸
۶	۱/۶۸۲	۰	۰	۶۵	۶۵/۸۹۸
۷	۰	۰	۰	۶۴/۵	۶۴/۶۵۷
۸	-۱/۶۸۲	۰	۰	۷۰	۶۹/۴۴۷
۹	۰	۰	۰	۶۴/۵	۶۴/۶۵۷
۱۰	-۱	-۱	-۱	۵۶	۵۶/۳۵۵
۱۱	۱	۱	-۱	۵۸	۵۷/۳۳۶
۱۲	۰	۰	-۱/۶۸۲	۴۶/۵	۴۷/۳۴۵
۱۳	۱	-۱	۱	۷۰/۵	۷۰/۸۱۰
۱۴	۱	۱	۱	۶۸	۶۷/۴۰۱
۱۵	۰	۰	۱/۶۸۲	۷۱/۵	۷۱
۱۶	۱	-۱	-۱	۵۶/۵	۵۵/۷۴۵
۱۷	۰	۰	۰	۶۵	۶۴/۶۵۷
۱۸	۰	۰	۰	۶۵	۶۴/۶۵۷
۱۹	۰	۰	۰	۶۴	۶۴/۶۵۷
۲۰	-۱	۱	۱	۷۰/۵	۷۱/۰۱۱

جدول ۴. ضرایب رگرسیون محاسبه شده برای بازدهی حذف اورتو زایلین در حالت کدبندی شده

عبارت	ضریب	t	P
ثابت	۶۴/۶۵۶۸	۲۰۸/۵۳۸	۰/۰۰۰
x_1	-۱/۰۵۵۱	-۵/۱۲۹	۰/۰۰۰
x_2	-۰/۴۵۴۳	-۲/۲۰۹	۰/۰۵۲
x_3	۷/۰۳۲۷	۳۴/۱۸۸	۰/۰۰۰
x_1^2	۱/۰۶۶۲	۵/۳۲۴	۰/۰۰۰
x_2^2	۰/۰۹۴۰	۰/۴۶۹	۰/۶۴۹
x_3^2	-۱/۹۳۹۰	-۹/۶۸۳	۰/۰۰۰
$x_1 x_2$	-۰/۰۰۰۰	-۰/۰۰۰	۱/۰۰۰
$x_1 x_3$	-۰/۷۵۰۰	-۲/۷۹۰	۰/۰۱۹
$x_2 x_3$	-۱/۲۵۰۰	-۴/۶۵۱	۰/۰۰۱



شکل ۵. بازدهی حذف اورتو زایلین آزمایشگاهی به ازای مقادیر پیش‌بینی شده توسط GO-MVK-ANI

۳.۴.۳. نمودارهای تحلیل خطای مانده

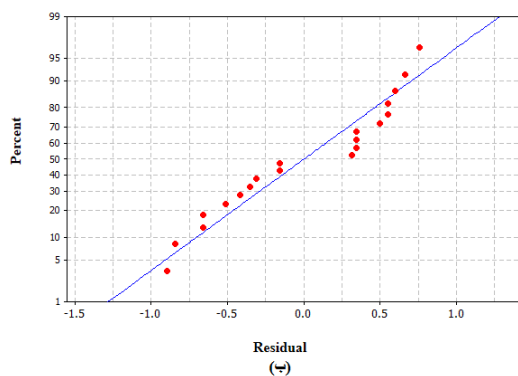
نمودارهای مانده می‌تواند نقش مهمی را برای قضاوت در کیفیت مدل ایفا کند. نمودارهای مانده در مقابل مقادیر برازش شده و توزیع نرمال مانده‌ها برای سیستم جذب اورتو زایلین در شکل ۶ آمده است. همان‌طور که در نمودار توزیع نرمال مانده‌ها مشاهده می‌شود، نمودار تقریباً خطی

مستقیم تشکیل داده که نشان می‌دهد فرض نرمال بودن برای مدل معتبر است. تفاوت چشمگیری در تعداد مانده‌های مثبت و منفی مشاهده نشده است (شکل ۶ الف)؛ در نتیجه می‌توان مطلوب بودن مدل بر نتایج آزمایشگاهی را تأیید کرد.

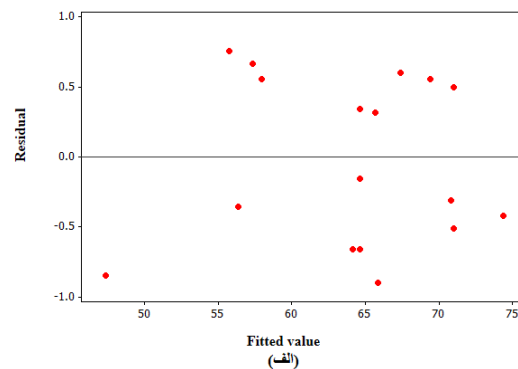
جدول ۵. آنالیز واریانس برای بازدهی حذف اورتو زایلن

منبع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	P
رگرسیون	۹	۷۸۸/۱۵۸	۸۷/۵۷۳	۱۵۱/۵۳	۰/۰۰۰
خطی	۳	۶۹۳/۴۷۸	۲۳۱/۱۵۹	۳۹۹/۹۹	۰/۰۰۰
مربع	۳	۷۷/۶۸۱	۲۵/۸۹۴	۴۴/۸۱	۰/۰۰۰
اثر متقابل	۳	۱۷	۵/۶۶۷	۹/۸۱	۰/۰۰۳
خطای مانده	۱۰	۵/۷۷۹	۰/۵۷۸		
عدم برازش	۵	۴/۹۴۶	۰/۹۸۹	۵/۹۳	۰/۰۳۶
خطای خالص	۵	۰/۸۳۳	۰/۱۶۷		
کل	۱۹	۷۹۳/۹۳۸			

Normal probability plot of the residuals



Residuals versus the fitted values



شکل ۶. نمودارهای (الف) نمودار مانده در مقابل مقادیر برازش شده و (ب) توزیع نرمال مانده‌ها برای جذب اورتو زایلن توسط GO-MVK-ANI

۵.۳. بهینه‌سازی فرایند

یکی از مهم‌ترین اهداف این تحقیق، تعیین شرایط بهینه حذف اورتو زایلن از محلول‌های آبی است. یعنی محدوده‌ای از متغیرهای مهم مشخص شود تا به بهترین پاسخ منجر شود. به عبارت دیگر بهینه‌سازی فرایند، پیدا کردن مناسب‌ترین شرایط از نظر ترکیب عوامل مؤثر در فرایند است. بنابراین در این مرحله از تحقیق، مقادیر بهینه پارامترها برای پاسخ بازدهی حذف اورتو زایلن با استفاده از بهینه‌سازی پاسخ که در برنامه اختصاصی مینی تب است، تعیین شده است. برای تعیین شرایط بهینه هدف بازدهی سیستم به میزان ۷۵ درصد برای حذف اورتو زایلن انتخاب شده است. به منظور بررسی صحت شرایط بهینه

پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار، در شرایط بهینه به دست آمده، آزمایش انجام گرفت و با به دست آمدن نتیجه ۷۴/۵ درصد بازدهی حذف برای اورتو زایلن در شرایط بهینه مذکور (زمان تماس ۱۱ دقیقه، pH ۴/۳۵ و میزان جاذب ۲/۴۳ گرم بر لیتر)، مقادیر حذف آزمایشگاهی بسیار نزدیک به بازدهی پیش‌بینی شده بوده و اعتبار مدل و بهینه‌سازی آن قابل تأیید است.

۶.۳. مقایسه جاذب‌های مورد نظر در این تحقیق با

برخی جاذب‌های دیگر

نتایج حاصل از آزمایش‌های جاذب‌های دیگر از جمله جاذب‌های کربنی بر جذب این نوع ترکیبات نفتی نشان

فاضلاب‌های نفتی بسیار کاربردی باشد. ظرفیت جذب برخی جاذب‌های مورد بررسی شده برای حذف زایلین‌ها از آب در جدول ۶ به‌طور خلاصه آورده شده است.

داده است که جذب مناسبی بر ترکیبات مونو آروماتیک زایلین داشته ولی جاذب تهیه‌شده در این تحقیق بر پایه گرافن اکسید در زمان‌های تعادل بسیار کوتاه بالاترین جذب خود را داشتند که می‌تواند برای تصفیه سریع

جدول ۶. ظرفیت جذب و پارامترهای بررسی‌شده برخی از جاذب‌های استفاده شده برای حذف زایلین از آب

مراجع	سال انجام تحقیق	شرایط پارامترها		ظرفیت جذب (mg/g)	نوع جاذب
		مقدار جاذب (g/L)	زمان تماس		
کار انجام شده در این تحقیق	۲۰۱۷	۰/۸	۱۱ دقیقه	۲۰	GO-MVK-ANI
Azizi et al., 2017	۲۰۱۷	۱	۳۰ دقیقه	۲۰	GO-PS
Azizi et al., 2016	۲۰۱۶	۱	۵ دقیقه	۲۰	GO
Azizi et al., 2016	۲۰۱۶	۱	۵ دقیقه	۲۰	GO-A
Yu et al., 2016	۲۰۱۶	۰/۴	۳ ساعت	-	نانو لوله‌های کربن
Bina et al., 2014	۲۰۱۴	۱	۱۰ دقیقه	۱۰	نانو آهن
Bina et al., 2014	۲۰۱۴	۱	۱۰ دقیقه	۱۰	نانو لوله کربن چند جداره
Bina et al., 2014	۲۰۱۴	۱	۱۰ دقیقه	۱۰	نانو لوله کربن تک جداره
Bina et al., 2014	۲۰۱۴	۱	۱۰ دقیقه	۱۰	نانو لوله‌های هیبریدی
Nourmoradi et al., 2012	۲۰۱۲	۵	۲۴ ساعت	۱۵۰	مونت موریلونیت اصلاح شده
Carvalho et al., 2012	۲۰۱۲	-	-	-	ذرات ریز سیلیسی اصلاح شده
Seifi et al., 2011	۲۰۱۱	۵	۴۸ ساعت	۲۰	نانو زئولیت اصلاح شده
Seifi et al., 2011	۲۰۱۱	۵	۴۸ ساعت	۲۰	زئولیت اصلاح شده
Dafiullah and Giris, 2003	۲۰۰۳	۱	-	۱۰	کربن فعال

همبستگی، آنالیز واریانس و نمودارهای مانده برای جاذب نشان می‌دهد که مقادیر پیش‌بینی شده پاسخ توسط مدل بسیار سازگار با داده‌های آزمایشگاهی است. نتایج به‌دست آمده تحقیق نشان می‌دهد که جاذب GO-MVK-ANI، جاذب مناسبی برای حذف ترکیبات اورتو زایلن از آب است.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت‌های مادی-معنوی آزمایشگاه آب و فاضلاب مجتمع شیخ بهایی و رازی دانشگاه علوم و تحقیقات واحد تهران و شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران انجام گرفته است که از آنها بسیار سپاسگزارم.

یادداشت‌ها

1. Fourier Transform-Infrared Resonance (FTIR)
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)
3. Energy-Dispersive X-Ray (EDX)
4. Brunauer-Emmett-Teller (BET)
5. Novoselov
6. Geim
7. RSM
8. Polymerized graphene oxide with methyl vinyl ketone (GO-MVK)
9. Gas Chromatography equipped with Flame Ionization Detector (GC-FID)
10. Head Space
11. Batch
12. Graphene oxide grafted with poly methyl vinyl ketone and aniline (GO-MVK-ANI)
13. Minitab
14. Graphene oxide (GO)
15. Graphene oxide grafted with allylamine (GO-AA)

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی نتایج حاصل از مطالعات حذف ترکیب اورتو زایلن با استفاده از گرافن اکسید پلیمره شده با متیل وینیل کتون و سپس، اصلاح شده توسط آنیلین با استفاده از روش رویه پاسخ پرداخته شده است.

با پلیمریزاسیون و اصلاح گرافن اکسید حجم حفرات افزایش یافت (افزایش قطر منافذ از ۴/۸۵۳ به ۲۳/۱۸۷ نانومتر) و در ثانی مقدار جذب در دقایق ابتدایی واکنش رخ داد که برای پاک‌سازی فوری طبیعت از این ترکیبات مونوآروماتیک می‌توان از این جاذب استفاده کرد. تغییرات pH اولیه بر میزان بازدهی حذف ترکیب مونوآروماتیک نفتی اثر چندانی نداشته است. این مسئله گویای این است که این جاذب پایداری بالایی در برابر تغییرات pH دارد. هرچه میزان جاذب افزایش یافت مقدار جذب هم بهبود یافته است. در این فاز تحقیق، نتایج طراحی آزمایش با رویه پاسخ نشان می‌دهد که در زمان تماس ۱۱ دقیقه، pH برابر با ۴/۳۵ و میزان جاذب برابر با ۲/۴۳ گرم بر لیتر و غلظت اولیه اورتو زایلن برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بازدهی حذف توسط GO-MVK-ANI برابر با ۷۴/۵ درصد به دست آمد که بسیار نزدیک به هدف بازدهی مدل (۷۵ درصد) بوده است. لیکن، ضریب همبستگی ۹۹/۲۷ درصد به دست آمد که نشان می‌دهد نتایج به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش با رویه پاسخ انطباق بسیاری با نتایج داده‌های آزمایشگاهی دارد. به‌علاوه بررسی نتایج مربوط به ضریب

منابع

- Auta, M. and Hameed, B. H. 2013. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 105: pp. 199-206.
- Azizi, A., Alavi Moghaddam, M. R. and Arami, M. 2012. Application of wood waste for removal of reactive blue 19 from aqueous solutions: Optimization through response surface methodology. *Environmental Engineering and Management Journal*. 11: pp. 795-804.
- Azizi, A., Torabian, A., Moniri, E., Hassani, A. H. and Ahmad Panahi, H. 2016. Adsorption performance of modified graphene oxide nanoparticles for the removal of toluene, ethylbenzene, and xylenes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 57: pp. 28806-28821.
- Azizi, A., Torabian, A., Moniri, E., Hassani, A. H. and Ahmad Panahi, H. 2017. Novel synthesis of graphene oxide with polystyrene for the adsorption of toluene, ethylbenzene and xylenes from wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 74: pp. 248-257.

- Bina, B., Amin, M. M., Rashidi, A. and Pourzamani, H. 2014. Water and wastewater treatment from BTEX by carbon nanotubes and Nano-Fe. *Water Resources*. 41: pp. 719-727.
- Carvalho, M.N., Da Motta, M., Benachour, M., Sales, D.C.S. and Abreu, C.A.M. 2012. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. *Journal of Hazardous Materials*. 239-240: pp. 95-101.
- Chen, S., Hong, J., Yang, H. and Yang, J. 2013. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite. *Journal of Environmental Radioactivity*. 126: pp. 253-258.
- Chowdhury, S. and Balasubramanian, R. 2014. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*. 204: pp. 35-56.
- Daifullah, A. A. M. and Girgis, B. S. 2003. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 214: pp. 181-193.
- Deng, X., Lü, L., Li, H. and Luo, F. 2010. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of Hazardous Materials*. 183: pp. 923-930.
- Dubey, S. P., Dwivedi, A. D., Kim, I.C., Sillanpaa, M., Kwon, Y.N. and Lee, C. 2014. Synthesis of graphene-carbon sphere hybrid aerogel with silver nanoparticles and its catalytic and adsorption applications. *Chemical Engineering Journal*. 244: pp. 160-167.
- Ganesan, P., Kamaraj, R. and Vasudevan, S. 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44: pp. 808-814.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. W. and Ahmad, A. L. 2008. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 158: pp. 324-332.
- He, Y., Liu, Y., Wu, T., Ma, J., Wang, X., Gong, Q., Kong, W., Xing, F., Liu, Y. and Gao, J. 2013. An environmentally friendly method for the fabrication of reduced graphene oxide foam with a super oil absorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*. 260: pp. 796-805.
- Hosseinzadeh, R., Tahmasebi, R., Farhadi, K., Moosavi-Movahedi, A. A., Jouyban, A. and Badraghi, J. 2011. Novel cationic surfactant ion pair based solid phase microextraction fiber for nano-level analysis of BTEX. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 84: pp. 13-17.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80: pp. 1339.
- Kim, S. H., Park, J. H. and Lee, C. Y. 2013. Surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles as sorbents for BTEX. *Journal of Porous Materials*. 20: pp. 1087-1093.
- Konaganti, V. K., Kota, R., Patil, S. and Madras, G. 2010. Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly(alkyl methacrylate)s. *Chemical Engineering Journal*. 158: pp. 393-401.
- Liu, L., Kong, L., Wang, H. Niu, R. and Shi, H. 2016. Effect of graphene oxide nanoplatelets on the thermal characteristics and shape-stabilized performance of poly(styrene-co-maleic anhydride)-g-octadecanol comb-like polymeric phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 149: pp. 40-48.
- Nourmoradi, H., Nikaeen, M. and Khiadani (Hajian), M. 2012. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 191: pp. 341-348.
- Seifi, L., Torabian, A., Kazemian, H., Bidhendi, G. N., Azimi, A. A. and Charkhi, A. 2011. Adsorption of Petroleum Monoaromatics from Aqueous Solutions Using Granulated Surface Modified Natural Nanozeolites: Systematic Study of Equilibrium Isotherms. *Water Air Soil Pollution*. 217: pp. 611-625.
- Sharma, P., Saikia, B. K. and Das, M. R. 2014. Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 457: pp. 125-133.
- Sitko, R., Zawisza, B., Talik, E., Janik, P., Osoba, G., Feist, B. and Malicka, E. 2014. Spherical silica particles decorated with graphene oxide nanosheets as a new sorbent in inorganic trace analysis. *Analytica Chimica Acta*. 834: pp. 22-29.
- Su, F., Lu, C. and Hu, S. 2010. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 353: pp. 83-91.

- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H. 2008. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*. 137: pp. 462-470.
- Umar, A., Abu Naim, A. and Sanagi, M. M. 2014. Synthesis and characterization of chitosan grafted with polystyrene using ammonium persulfate initiator. *Materials Letters*. 124: pp. 12-14.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. and Zhang, C. 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*. 254: pp. 68-74.
- Xu, L., and Yang, X. 2014. Molecular dynamics simulation of adsorption of pyrene-polyethylene glycol onto graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 418: pp. 66-73.
- Yang, H., Li, H., Zhai, J., Sun, L., Zhao, Y. and Yu, H. 2014. Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil. *Chemical Engineering Journal*. 246: pp. 10-19.
- Yu, F., Ma, J., Wang, J., Zhang, M. and Zheng, J. 2016. Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes for toluene, ethylbenzene and xylene removal from aqueous solution. *Chemosphere*. 146: pp. 162-172.
- Zhang, K., Kemp, K. C. and Chandra, V. 2012. Homogeneous anchoring of TiO₂ nanoparticles on graphene sheets for waste water treatment. *Materials Letters*. 81: pp. 127-130.