NGHIÊN CỨU HOẠT HÓA VẬT LIỆU ỐNG NANO CACBON ỨNG DỤNG HẤP PHỤ 2,4-DICLOPHENOXYAXETIC AXIT TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Hoàng Kim Huế[1,3*], Lâm Vĩnh Ánh[2], Tô Văn Thiệp[3], Nguyễn Hoàng Dũng[4]

Tóm tắt: *Ảnh hưởng của các điều kiện hoạt hóa bao gồm: tác nhân kiềm, tỷ lệ kiềm /CNTs, nhiệt độ hoạt hóa, tốc độ thổi khí N_2 và thời gian hoạt hóa đến khả năng hấp phụ 2,4-diclophenoxylaxetic axit (2,4-D) trong dung dịch của CNTs hoạt tính đã được nghiên cứu. Điều kiện phù hợp nhất cho quá trình được tìm ra là: tác nhân KOH, tỷ lệ KOH/CNTs là 5, nhiệt độ hoạt hóa là 800 ˚C, tốc độ thổi khí N_2 là 500 ml/phút và thời gian hoạt hóa là 1 h. Sự hoạt hóa này đã làm tăng diện tích bề mặt riêng BET của CNTs từ 267 lên 540 m^2/g và nhờ đó, mà hiệu suất hấp phụ 2,4-D (C_0 = 52,248 mg/l) trong dung dịch nước của CNTs tăng từ 83,24 lên 98,14 % với lượng vật liệu là 1 g/l.*

Từ khóa: Ống nano cacbon; Hoạt hóa; Hấp phụ; 2,4-diclophenoxylaxetic axit.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chất diệt cỏ là một trong những chất ô nhiễm nghiêm trọng nhất tại Việt Nam, do hậu quả của chiến tranh để lại ở sân bay Biên Hòa, Phù Cát và Đà Nẵng với tổng lượng đất và trầm tích ô nhiễm khoảng 700 000 m^3. Thành phần ô nhiễm chính là các hợp chất 2,4-D, 2,4,5-triclophenoxyaxetic axid (2,4,5-T) và dioxin. Đến nay, chính phủ Việt Nam và Hoa kỳ đã xử lý được hơn 80 000 m^3 bằng công nghệ giải hấp nhiệt trong mố (IPTD) tại sân bay Đà Nẵng. 175 000 m^3 đất và trầm tích bị nhiễm đã đươc trôn lấp cô lập tại sân bay Phù Cát và Biên Hòa. Lượng lớn đất và trầm tích bị nhiễm còn lại cần được xử lý bằng công nghệ phù hợp. Tuy nhiên, với những công nghệ đã và đang nghiên cứu, áp dụng tại Việt Nam như "công nghệ giải hấp nhiệt trong mố TIDP, công nghệ chôn lấp cô lập, công nghệ rửa đất" đều có sản phẩm phụ là dung dịch bị nhiễm chất diệt cỏ 2,4-D, 2,4,5-T và dioxin cần được xử lý bằng vật liệu hấp phụ.

Trên thế giới, ống nano cacbon đã được tổng hợp, hoạt hóa và phát triển trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu, trong đó có lĩnh vực hấp phụ và xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ trong môi trường khí và lỏng [1, 2, 3]. Tuy nhiên, ở Việt Nam, CNTs mới chỉ được tổng hợp theo phương pháp lắng đọng hóa hơi hóa học (CVD). Sản phẩm tổng hợp có diện tích bề mặt riêng chưa cao, chỉ khoảng 200 m^2/g [4]. Các nghiên cứu hoạt hóa nhằm làm tăng diện tích bề mặt riêng của CNTs chưa nhiều, mới chỉ có một khảo sát sơ bộ về hoạt hóa CNTs thô loại đa tường theo phương pháp hóa học, sử dụng tác nhân NaOH. Hỗn hợp hoạt hóa được chuẩn bị theo phương pháp tẩm. Kết quả đã làm tăng diện tích bề mặt CNTs từ 200 m^2/g lên 450 m^2/g [4, 5].

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu hoạt hóa CNTs đã được tinh chế theo phương pháp hoạt hóa hóa học và ứng dụng làm chất hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước. Hỗn hợp hoạt hóa được chuẩn bị theo phương pháp nghiền cơ học. Các yếu tố như tác nhân kiềm, tỷ lệ kiềm/CNTs, tốc độ thổi khí N_2 trong quá trình hoạt hóa, nhiệt độ và thời gian hoạt hóa ảnh hưởng như thế nào đến diện tích bề mặt riêng và hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs đã được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất dùng cho nghiên cứu

2.1.1. Thiết bị

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) nhãn hiệu HP-1100 của hãng Agilent;
- Máy đo pH HI 2211 của hãng Hanna, có độ chính xác ±0,01;
- Cân phân tích AB204-S của hãng Toledo, độ chính xác ±0,1mg;
- Máy lắc điều nhiệt;
- Tủ sấy chân không của Trung Quốc;
- Lò nung ống SRJX-2,5-13 của Trung Quốc.

2.1.2. Hoá chất

- Vật liệu CNTs được tinh chế từ CNTs thô theo quy trình tích hợp [6]. CNTs thô được tổng hợp theo phương pháp lắng đọng đọng hóa hơi hóa học (CVD) tại trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng.
- Chất chuẩn 2,4-D của hãng Sigma-Aldrich độ tính khiết 99,9%;
- Dung môi axetonitril (ACN) của hãng Merck dùng cho HPLC;
- Các hóa chất KOH, NaOH, HCl và axetic của hãng Merck;

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp hoạt hóa vật liệu CNTs

Kiềm được sấy ở 120 ˚C, nghiền nhỏ, bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó, CNTs được trộn với KOH theo tỷ lệ KOH/CNTs là 5, nghiền cơ học hỗn hợp trong cối sứ và đưa vào lò nung dạng ống. Hỗn hợp được hoạt hóa ở 1073 K có dòng khí N_2 thổi với tốc độ dòng 500 ml/phút trong 1 h. Mẫu sau khi hoạt hóa được rửa vài lần với dung dịch HCl 17% và rửa lại nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7, sấy khô CNTs hoạt tính ở 120 ˚C trong 24 h, bảo quản trong bình hút ẩm [7, 8, 9, 10].

2.2.2. Phương pháp đánh giá hiệu suất hấp phụ 2,4-D trong dung dịch của CNTs hoạt tính

Hiệu suất hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước của CNTs hoạt tính được xác định như sau: cho 50 mg vật liệu CNTs hoạt tính vào lọ dung tích 330 ml chứa 50 ml dung dịch 2,4-D có nồng độ đầu (C_0) là 52,248 mg/l. Lắc đều hỗn hợp bằng máy lắc ở nhiệt độ 30 ˚C trong 24 h, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Dung dịch sau đó được lọc qua màng siêu lọc RC 0,2 µm của hãng Agilent, đem phân tích trên HPLC-DAD để xác định nồng độ 2,4-D còn lại trong dung dịch sau hấp phụ (C_e).

Hiệu suất hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước của vật liệu CNTs hoạt tính (H) được tính theo biểu thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

2.2.3. Phương pháp xác định diện tích bề mặt của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D5005 (SIEMENS), sử dụng ống tia X bằng Cu với bước sóng K_α = 1,54056Å, nhiệt độ 25 ˚C, tốc độ quét 0,03 ˚/s, góc quét 2Θ = 10 ÷ 80˚.

Diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77 K trên máy TRI START 3000 - Micromeritics.

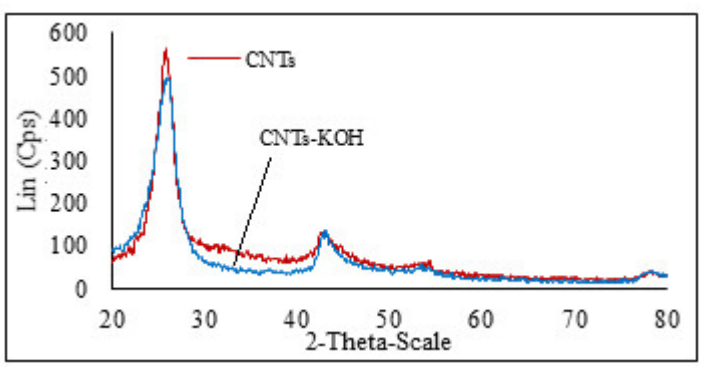
Ảnh TEM được chụp trên máy JEM1010-JEOL.

2.2.4. Phương pháp phân tích nồng độ 2,4-D trong dung dịch

Nồng độ 2,4-D trong dung dịch được xác định bằng thiết bị HPLC-DAD ở bước sóng 280 nm, pha tĩnh là cột SB - C18 (4,5×150 mm, 5 µm), pha động là hỗn hợp ACN: H_2O:axetic axit có thành phần 50:49:1 (v:v:v) có tốc độ dòng 1 ml/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

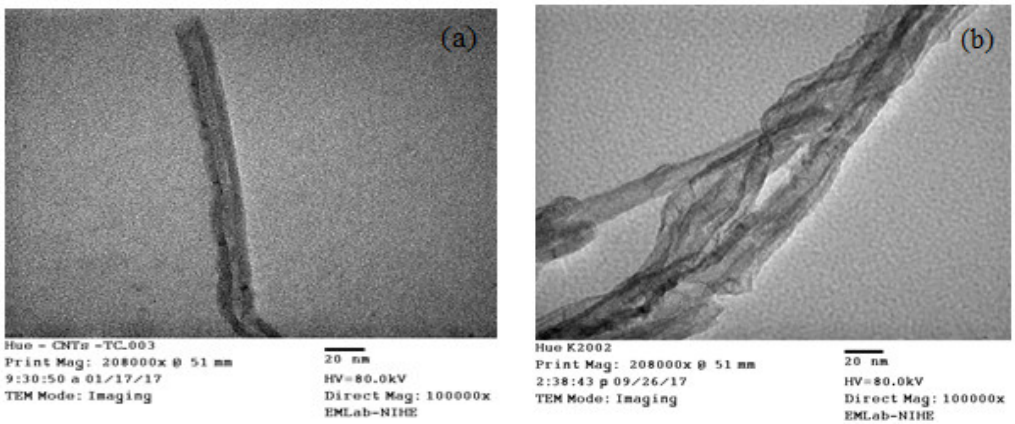
3.1. Đặc trưng của vật liệu CNTs và CNTs hoạt tính



Hình 1. *Giản đồ XRD của CNTs, CNTs-KOH.*

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X đặc trưng của vật liệu CNTs và CNTs-KOH là vật liệu CNTs được hoạt hóa bằng KOH ở các tỷ lệ KOH/CNTs, tốc độ thổi khí N_2, nhiệt độ và thời gian hoạt hóa lần lượt là 5, 500 ml/phút, 800 ˚C và 1 h. Kết quả cho thấy, CNTs-KOH có cường độ mạnh nhất tại góc 2Θ = 26,6˚, cường độ trung bình tại 43,1˚ và 44,6˚, cường độ yếu tại 54,3˚ và 77,7˚ tương tự như giản đồ XRD của CNTs. Những pic này lần lượt đặc trưng cho các mặt phẳng phản xạ 002, 100, 101, 004 và 110 của graphit [6]. Như vậy, quá trình hoạt hóa không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của CNTs.

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của CNTs và ACNTs-KOH theo phương pháp BET có giá trị lần lượt là 267 và 540 m^2/g, chỉ ra quá trình hoạt hóa đã làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu.



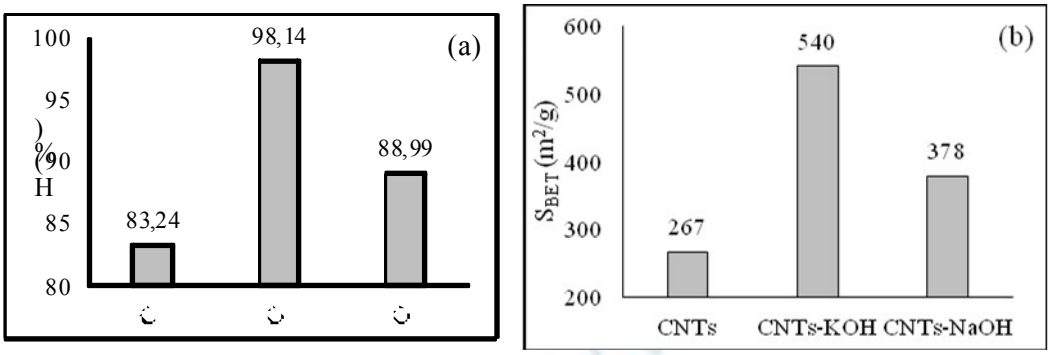
Hình 2. *Ảnh TEM của CNTs (a) và ACNTs-KOH (b).*

Quan sát kết quả chụp ảnh TEM của CNTs (hình 2(a)) và ACNTs-KOH (hình 2(b)) cho thấy, ACNTs-KOH vẫn tồn tại ở hình dạng ống sau quá trình hoạt hóa như vật liệu CNTs. Nhưng trên thành ống ACNTs-KOH có nhiều khuyết tật, các ống bị bóc tách và bào mòn lớp ngoài hoặc có các lỗ thủng, đây có thể là nguyên nhân làm tăng diên tích bề mặt trên vật liệu hoạt hóa.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ 2,4-D và diện tích bề mặt của CNTs hoạt tính

3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân kiềm

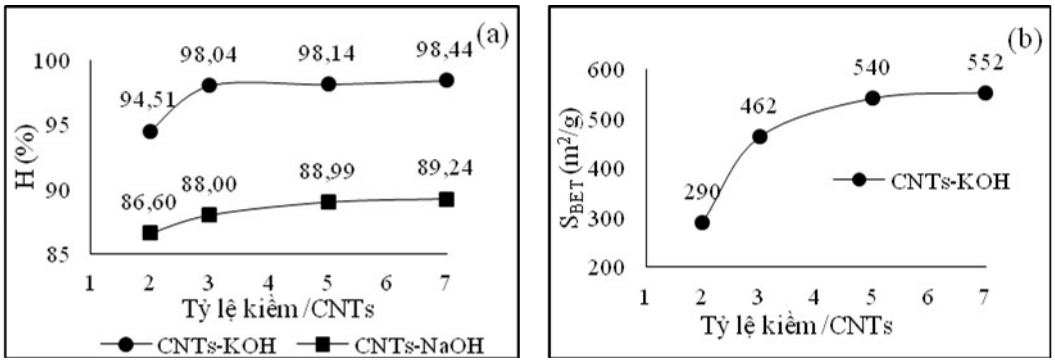
Để khảo sát ảnh hưởng của tác nhân kiềm đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên CNTs hoạt tính, thí nghiệm hoạt hóa được tiến hành với hai loại kiềm khác nhau là KOH và NaOH, ở cùng điều kiện về tỷ lệ kiềm/CNTs, tốc độ thổi khí N_2, nhiệt độ và thời gian hoạt hóa lần lượt là 5, 500 ml/phút, 800 ˚C và 1 h.



Hình 3. *Ảnh hưởng của tác nhân hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D (a) và diện tích bề mặt (b) của CNTs hoạt tính.*

Hình 3(a) thể hiện hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên mẫu CNTs ban đầu và hai mẫu hoạt hóa bằng KOH (CNTs-KOH) và NaOH (CNTs-NaOH). Kết quả cho thấy, quá trình hoạt hóa đã làm tăng hiệu suất hấp phụ 2,4-D từ 83,24 % trên CNTs lên 88,99 % và 98,14 % lần lượt của CNTs-NaOH và CNTs-KOH. Rõ ràng sử dụng tác nhân KOH để hoạt hóa CNTs cho hiệu suất hấp phụ 2,4-D cao hơn hẳn khi sử dụng tác nhân NaOH ở cùng một điều kiện khảo sát. Bởi vì, KOH có khả năng làm tăng diện tích bề mặt riêng theo BET (S_{BET}) của CNTs từ 267 m^2/g lên 540 m^2/g. Trong khi hoạt hóa bằng tác nhân NaOH chỉ làm tăng diện tích bề mặt lên 378 m^2/g (hình 3(b)). Như vậy, KOH là tác nhân phù hợp để hoạt hóa CNTs.

3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ kiềm/CNTs



Hình 4. *Ảnh hưởng của tỷ lệ kiềm/CNTs đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D (a) và diện tích bề mặt (b) của CNTs hoạt tính.*

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ kiềm/CNTs đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của mẫu CNTs hoạt tính, các tỷ lệ KOH/CNTs và NaOH/CNTs được lấy là 2, 3, 5 và 7, nhưng tốc độ thổi khí trong suốt quá trình hoạt hóa, nhiệt độ và thời gian hoạt hóa được giữ không đổi, lần lượt là 500 ml/phút, 800 ˚C và 1 h.

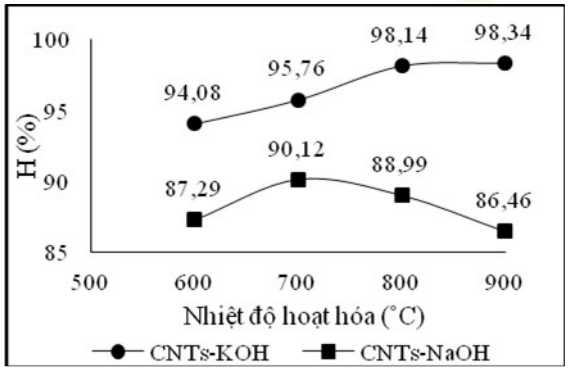
Hình 4(a) là đường cong biểu diễn ảnh hưởng của tỷ lệ kiềm/CNTs đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên mẫu CNTs hoạt tính. Kết quả cho thấy khi tỷ lệ kiềm/CNTs tăng từ 2 tới 3 thì hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính tăng mạnh, nhưng sau đó sẽ tăng nhẹ nếu

tiếp tục tăng tỷ lệ kiềm/CNTs đến 7. Trong khoảng tỷ lệ khảo sát, CNTs-KOH vẫn cho hiệu suất hấp phụ 2,4-D cao hơn CNTs-NaOH.

Mặt khác, diện tích bề mặt BET của các mẫu hoạt hóa bằng tác nhân KOH (hình 4(b)) tăng mạnh từ 290 m^2/g đến 540 m^2/g khi tỷ lệ hoạt hóa tăng từ 2 tới 4, và chỉ còn tăng nhẹ lên 552 m^2/g khi tỷ lệ KOH/CNTs tăng tới 7. Ở tỷ lệ KOH/CNTs càng cao, lượng kiềm tiêu tốn cho quá trình hoạt hóa càng nhiều, càng làm tăng chi phí cho quá trình hoạt hóa, vì vậy, tỷ lệ KOH/CNTs bằng 5 là thích hợp cho quá trình hoạt hóa CNTs.

3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính, nhiệt độ hoạt hóa được thay đổi từ 600 ˚C đến 900 ˚C, tỷ lệ kiềm/CNTs, tốc độ thổi khí, thời gian được giữ không đổi lần lượt là 5, 500 ml/phút và 1 h.



Hình 5. *Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính.*

Hình 5 là đồ thị đường cong biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ của CNTs hoạt tính. Kết quả chỉ ra rằng khi hoạt hóa bằng tác nhân KOH, hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính tăng cùng với sự tăng nhiệt độ hoạt hóa. Hiệu suất hấp phụ tăng mạnh từ 94,08 đến 98,14 % khi nhiệt độ hoạt hóa tăng từ 600 đến 800 ˚C, nhưng sau đó tăng nhẹ đến 98,34% nếu nhiệt độ hoạt hóa tiếp tục tăng đến 900 ˚C. Trong trường hợp sử dụng tác nhân NaOH thì hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên mẫu hoạt hóa vẫn thấp hơn và không diễn biến như khi sử dụng tác nhân KOH. Giá trị này chỉ tăng mạnh từ 87,29 đến 90,12% khi tăng nhiệt độ từ 600 ˚C đến 700 ˚C và sẽ giảm mạnh xuống còn 86,46% nếu tiếp tục tăng nhiệt độ từ 700 ˚C đến 900 ˚C. Điều này có thể được lý giải do sự khác nhau giữa cơ chế hoạt hóa CNTs bằng KOH và NaOH [7].

Đối với quá trình hoạt hóa sử dụng tác nhân KOH, phản ứng KOH và C trong CNTs bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ 400 ˚C, theo phương trình phản ứng (2).

$$6KOH + 2C \leftrightarrow 2K_2CO_3 + 2K + 3H_2 \quad (2)$$

Khi nhiệt độ phản ứng lên trên 700 ˚C, phản ứng (2) kết thúc và bắt đầu xảy ra phản ứng giữa chất sản phẩm K_2CO_3 với nguyên tử C theo phương trình phản ứng (3). Mặt khác K_2CO_3 bị phân hủy sinh ra CO_2 theo phản ứng (4), CO_2 lại phản ứng với chất sản phẩm K là theo phương trình phản ứng (5).

$$K_2CO_3 + C \leftrightarrow K_2O + 2CO \quad (3)$$

$$K_2CO_3 \leftrightarrow K_2O + CO_2 \quad (4)$$

$$2K + CO_2 \leftrightarrow K_2O + CO \quad (5)$$

Khi nhiệt độ tăng tiếp đến trên 800 ˚C, phản ứng (3), (4) và (5) kết thúc. Khi đó, K_2O tiếp tục phản ứng với nguyên tử C theo phương trình (6):

$$K_2O + C \leftrightarrow 2K + CO \quad (6)$$

Như vậy, quá trình hoạt hóa CNTs bằng KOH không chỉ chịu tác động oxi hóa của KOH mà còn từ các chất sản phẩm phản ứng.

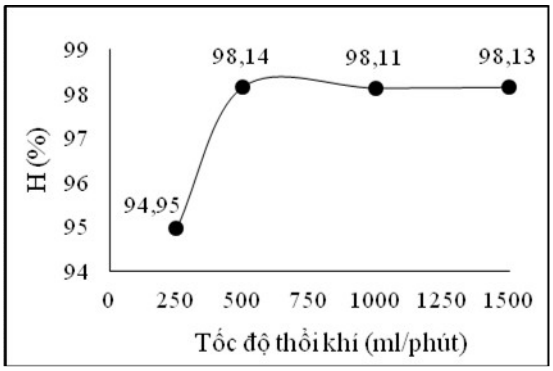
Trường hợp sử dụng NaOH, nhiệt độ bắt đầu xảy ra phản ứng (7) ở 600 ˚C, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ đến 800 ˚C vẫn không xảy ra các phản ứng tiếp theo như trường hợp sử dụng KOH [3].

$$6NaOH + 2C \leftrightarrow 2Na_2CO_3 + 2Na + 3H_2 \quad (7)$$

Do vậy, KOH là tác nhân kiềm hóa phù hợp nhất và 900 ˚C là nhiệt độ hoạt hóa cho hiệu suất hấp phụ 2,4-D là cao nhất. Tuy nhiên, khó lựa chọn được vật liệu chế tạo hệ phản ứng bền với nhiệt độ 900 ˚C trong môi trường kiềm mạnh. Vì vậy, nhiệt độ 800 ˚C là phù hợp để hoạt hóa vật liệu CNTs.

3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ dòng khí N_2 trong quá trình hoạt hóa

Quá trình hoạt hóa hóa học vật liệu cacbon thường sử dụng các khí trơ như N_2, Ar hoặc H_2 làm môi trường bảo vệ để tránh ảnh hưởng của môi trường không khí chứa oxi [8,9]. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu này cho thấy tốc độ dòng khí N_2 trong quá trình hoạt hóa cũng ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính. Hình 7 biểu diễn hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs được hoạt hóa bằng KOH ở tỷ lệ KOH/CNTs là 5, nhiệt độ hoạt hóa là 800 ˚C, thời gian phản ứng là 1 h và tốc độ dòng khí N_2 thay đổi từ 250 ml/phút đến 1500 ml/phút.

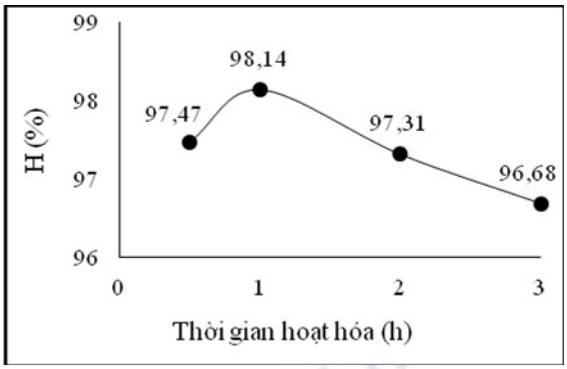


Hình 6. *Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính*

Hình 6 chỉ ra hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính tăng từ 94,95 % đến 98,14 % khi tốc độ thổi khí N_2 của quá trình hoạt hóa tăng từ 250 đến 500 ml/phút, sau đó hiệu suất thay đổi không đáng kể nếu tiếp tục tăng tốc độ thổi khí N_2 từ 500 đến 1500 ml/phút. Như vậy, tốc độ dòng khí N_2 của quá trình hoạt hóa có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs. Khí N_2 trong quá trình hoạt hóa có vai trò như một khí làm sạch, có tác dụng loại bỏ các chất khí sản phẩm của phản ứng như H_2, CO và CO_2, làm các phản ứng (2,3,4,5,6) chuyển dịch theo chiều thuận. Mặt khác, tốc độ thổi khí N_2 cao sẽ giúp tăng tốc độ khuếch tán của kiềm hydroxyt trong và giữa các hạt cacbon [8, 9, 10]. Do vậy, tốc độ thổi khí N_2 cũng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả hoạt hóa và làm tăng khả năng hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính.

3.2.5. Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa

Trong thí nghiệm này, thời gian hoạt hóa được biến đổi từ 0,5 đến 3 h, còn các thông số khác như: tỷ lệ KOH/CNTs, tốc độ thổi khí nitơ, nhiệt độ hoạt hóa được giữ không đổi lần lượt là 5, 500 ml/phút và 800 ˚C.



Hình 7. *Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính*

Hình 7 chỉ ra mối quan hệ giữa hiệu suất hấp phụ 2,4-D của mẫu CNTs hoạt tính và thời gian hoạt hóa. Hiệu suất hấp phụ 2,4-D được thấy tăng dần khi thời gian hoạt hóa tăng từ 0,5 đến 1 h, nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian hoạt hóa sẽ làm giảm hiệu suất hấp phụ 2,4-D. Có thể vì thời gian hoạt hóa tăng sẽ tạo nhiều khuyết tật trên ống CNTs làm tăng diện tích bề mặt, dẫn đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D trên CNTs hoạt tính cũng tăng. Nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian hoạt hóa, quá trình tạo khuyết tật xảy ra mạnh dần đến mức phá vỡ cấu trúc mao quản trên CNTs, làm giảm diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính. Do vậy, thời gian hoạt hóa CNTs phù hợp trong mô hình thí nghiệm này là 1 h.

Như vậy, kết quả thực nghiệm cho thấy, 5 nhân tố của quá trình hoạt hóa là tác nhân kiềm, tỷ lệ kiềm/CNTs, tốc độ thổi khí nitơ, nhiệt độ và thời gian hoạt hóa đều ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt tính.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CNTs được hoạt hóa có khả năng hấp phụ 2,4-D trong dung dịch nước tốt hơn CNTs tinh chế. Các điều kiện thích hợp để hoạt hóa CNTs là: tác nhân KOH, tỷ lệ KOH/CNTs là 5, nhiệt độ hoạt hóa là 800 ˚C, tốc độ thổi khí N_2 là 500 ml/phút và thời gian hoạt là 1 h. Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng BET cho thấy quá trình hoạt hóa ở điều kiện thích hợp đã làm tăng diện tích bề mặt riêng BET của CNTs từ 267 m^2/g lên 540 m^2/g. Hiệu suất hấp phụ 2,4-D của CNTs hoạt hóa đối với 2,4-D trong dung dịch ở nồng độ đầu 52,248 mg/l tăng từ 83,24 lên 98,14 %, lượng chất hấp phụ sử dụng là 1g/l.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Mukhopadhyay Sharmila M., "*Nanoscale multifunctional materials science and applications"*, Wiley, (2012), pp. 79 - 88.

[2]. Onur Guven Apul, Tanju Karanfil "*Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review"*, Water research, 68 (2015), pp. 34 – 55.

[3]. Pan Bo, Xing Baoshan, "*Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes"*, Environ. Sci. Technol., 42 (24) (2008), 9005 - 9013.