



Modification of activated carbon by cold plasma and its effect on the adsorption of toluene

Parvane Beykmohammadloo, MSc, Occupational Health Research Center, Department of Occupational Health, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Rasoul Yarahmadi, (*Corresponding author) Air Pollution Research Center, Department of Occupational Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. yarahmadi.r@iums.ac.ir

Hassan Asilyan, Department of Occupational Health, Faculty of Medical Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Azadeh Ashtarinezhad, Air Pollution Research Center, Department of Occupational Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Majied Esmaeili, PhD in Environmental Pollution, Sanat Sabz Group, Tehran, Iran

Abstract

Background and aims: Clean air is one of the basic needs for health and well-being. However, along with economic growth and development, transportation, urbanization and energy consumption have also risen and provide many concerns such as air pollution, which require urgent and wide attention. Air pollution in the worldwide is considered as a risk factor for human health and one of the main challenges of modern countries. In this regard, the organizations responsible in different countries, determine the rules of the threshold limit values of pollutants such as: carbon monoxide, nitrogen oxides, sulfur compounds, heavy metals, volatile organic compounds and propose solutions for their control. Air pollution sources are mainly composed of: suspended particles, volatile organic compounds, carbon monoxide, ammonia, sulfur oxides, carbon dioxide. Meanwhile, volatile organic compounds are one of the most important pollutants in communities due to their significant and irreparable effects on human health and high production. These compounds have been rejected due to the destruction of the stratospheric ozone, photochemical oxidant precursors, acid rain, climate change and global warming, effects on the nervous system, cancer, and so on. In order to eliminate and control these emissions, several methods have been identified such as catalytic and thermal oxidation, condensation, biological, membrane separation, absorption and adsorption. The methods mentioned each for different reasons and functional characteristics have their strengths and weaknesses in utilizing air purification technologies. However, adsorption is one of the most effective control methods and activated carbon as a porous and non-polar adsorbent is one of the most widely used adsorbents due to its hydrophobicity, high surface area, high adsorption capacity and relatively cheap price in this field. In spite of the proper efficiency of activated carbon in the adsorption of pollutants, especially for volatile organic compounds, attempts to improve the adsorption capacity of activated carbon by various methods are being carried out with researchers. Conventional modification methods for increasing the adsorption capacity of activated carbon, includes: chemical methods (acid treatment, base treatment), modification by impregnation, physical methods (thermal methods, oxidation), biological methods, ozone, plasma (dielectric barrier discharge plasma), microwave, and so on. In recent years, the use of plasma has increased significantly in order to modification of surface of various types of materials and compared with other conventional technologies in the field of modification of surfaces, as a promising method, in a shorter and easier time. In addition, there are no secondary pollutants in it. Plasma is ionized gas that all or a significant portion of its atoms have lost one or more electrons and have become positive ions. Types of non-thermal plasma includes: corona discharge, DBD (dielectric barrier discharge), glow discharge, microwave discharge, gilding arc discharge etc. In fact, this method is very efficient and easy to modification of surfaces, and by making physical and chemical changes in the surface structure of materials, the surfaces are modified. Physical changes are mainly caused by UV radiation and other radiation emitted from the discharge to surface, production of active particles such as ions, free radicals and ozone gas and usually affect the porous structure of the adsorbent in order to increase the adsorption capacity.

Proper physicochemical background and widespread use of activated carbon in the removal of air pollutants (especially volatile organic compounds) have led to special attention being paid to altering the structural and chemical properties of these adsorbents using other existing techniques and emerging techniques of air pollution control knowledge by various scientists and researchers. Therefore, the purpose of this study was to make significant changes in the structural properties of the adsorbent by using the plasma method as the newest techniques of air pollution control knowledge in order to increase the adsorption capacity and efficiency of adsorbent.

Methods: Merck's activated carbon granule with mesh 12 as an adsorbent and Merck's toluene with 99.9% purity were used as pollutant. This study was conducted in two separate parts. The first part is related to the plasma modification process, which were affected by four variables: temperature (40, 70, 100, 130 °C), flow rate (0.12, 0.25, 0.50, 0.75 "Lpm"), exposure time with plasma (1, 2, 3, 4 min) and voltage (0.6, 0.8, 1, 1.2 "kV"). Modification setup consists of high voltage power supply (alternating

Keywords

Plasma,
Volatile organic
Compounds,
Modification,
Adsorption,
Activated carbon granule

Received: 14/02/2018

Accepted: 03/10/2018

current), cylindrical DBD reactor as 1 mm thickness, anode and cathode respectively of foil cooper and stainless steel, respectively plus two multimeters separately (for simultaneous reading of ampere and voltage). In the second section, the modified activated carbon granule samples were adsorbed with toluene vapors at a concentration of 200 ppm. The measurement of the toluene vapor concentration was also performed by direct reading using a Phocheck based on photo ionization detector. The breakthrough time and adsorption capacity of each activated carbon granule beds were determined and calculated separately. Activated carbon granule beds with the highest breakthrough time and adsorption capacity were investigated with SEM and BET analysis for the specific surface area, porosity diameter and morphology of activated carbon granules as the most important adsorbent properties. Analysis of variance of Minitab software was also used to determine the correlation between variables of the modification process (temperature, flow rate, exposure time with plasma and voltage) with breakthrough time and adsorption capacity.

Results: The results show that, the maximum breakthrough time and adsorption capacity of modified activated carbon granules are in 130°C temperature, 0.75 Lpm flow rate, 1 min exposure time with plasma and 1 kV voltage. In these conditions of modification, 56% increase in adsorption capacity was observed in comparison with the unmodified activated carbon granule. However, there was no significant effect on the results of BET tests (in order to study of the specific surface area, total pore volume and mean pore diameter) and the reason for the slight changes observed is the effect of the plasma process on the adsorbent surface, which has resulted in the destruction or blockage of some pores. Meanwhile, Fe-SEM images (with a magnification of 30, 5000, and 150,000) indicate the slight change in the micro and nano scales on the modified activated carbon surfaces in comparison with the unmodified activated carbon surface. In fact, the surfaces of activated carbon granules exposed to dielectric barrier discharge plasma is better in terms of the presence of waste and pollutants on the surface than the unmodified activated carbon. The reason for the decrease in adsorption capacity in some beds can also be due to the high voltage during prolonged exposure which results in degradation of pores and active molecules on the adsorbent surface. However, sometimes increasing the functional groups on the surface of the adsorbent can lead to clogging of pores and a decrease in the specific surface area and ultimately decrease the adsorption capacity. Among the variables of the modification process, except for the temperature, no significant correlation was found between the variables (flow rate, exposure time with plasma, voltage) and the adsorption capacity of the modified activated carbon samples, and only the temperature variable showed a significant level of P-value. Some studies have similar results in this regard. In one study, after survey of the orange acid adsorption in aqueous solution by plasma-modified activated carbon fibers, they reported that the modification process resulted in a decrease in the specific activated carbon level and the increased adsorption capacity of orange acid was attributed to the increase in functional groups. In another study of mercury removal through adsorption on activated carbon modified with plasma, a slight decrease in size and total volume of pores, a slight increase in the mean diameter and specific surface area of meso and macro pores, the increase of the oxygen-containing functional groups, increases in the active sites related to chemical adsorption on the adsorbent surface and finally increase in adsorption capacity were reported.

Conclusion: Based on the results obtained and as well the results of other studies, the reason for increasing the adsorption capacity of toluene vapors on the activated carbon granule, despite the reduction of the structural properties of the activated carbon after modification, can be attributed to changes in the chemical properties of the adsorbent surface (functional groups), which requires further studies in this regard to confirm its accuracy. Generally, plasma as a novel and eco-friendly method, by making changes in the chemical and physical properties of activated carbon granule, leads to an increase in the adsorption capacity of toluene vapors. The most important reason for increasing adsorption capacity attributed to chemical changes on the adsorbent surface affected by the modification process.

Conflicts of interest: None

Funding: None

How to cite this article:

Beykmohamadloo P, Yarahmadi R, Asilyan H, Ashtarinezhad A, Esmaeili M. Modification of activated carbon by cold plasma and its effect on the adsorption of toluene. Iran Occupational Health. 2019 (Oct-Nov);16(4):1-12.

***This work is published under CC BY-NC-SA 3.0 licence**



اصلاح سطحی کربن فعال توسط پلاسمای سرد و تأثیر آن در جذب سطحی بخارات تولوئن

پروانه بیک محمدلو: کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات بهداشت کار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
رسول یار احمدی: (نویسنده مسئول) مرکز تحقیقات آلودگی هوا، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران. yarahmadi.r@iums.ac.ir
حسن اصیلان مهابادی: دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
آزاده اشتری نژاد: مرکز تحقیقات آلودگی هوا، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
مجید اسماعیلی: دکتری آلودگی محیط زیست، شرکت مهندسی مشاور آزمون صنعت سبز، تهران، ایران

چکیده

کلیدواژه‌ها

پلازما،
ترکیبات آلی فرار،
اصلاح،
جذب سطحی،
گرانول کربن فعال

زمینه و هدف: هوای پاک به عنوان یکی از نیازهای اساسی برای سلامت و رفاه انسان مطرح می‌باشد. با این حال، به موازات رشد و توسعه اقتصادی، حمل و نقل، زندگی شهرنشینی و مصرف انرژی نیز افزایش یافته و نگرانی‌های زیادی از قبیل آلودگی هوا را فراهم نموده که نیازمند توجه فوری و گسترده است. منابع آلودگی هوا عمدتاً شامل: ذرات معلق، ترکیبات آلی فرار، مونوکسید کربن، آمونیاک، اکسید گوگرد، دی اکسید کربن و غیره می‌باشند. در این میان، ترکیبات آلی فرار، بدلیل اثرات قابل توجه و جبران‌ناپذیر بر سلامتی انسان و حجم بالای تولید، از مهم‌ترین آلاینده‌های جوامع محسوب می‌شود. جذب سطحی از مؤثرترین روش‌های کنترلی و کربن فعال به عنوان یکی از پرکاربردترین جاذب‌های مورد استفاده در این زمینه می‌باشد. از این رو هدف پژوهش حاضر، ایجاد تغییرات قابل توجه در ویژگی‌های ساختاری جاذب با به‌کارگیری روش پلازما به‌عنوان تکنیک نوظهور دانش کنترل آلودگی هوا به‌منظور افزایش کارایی آن تعیین گردیده است.

روش بررسی: در این تحقیق، ابتدا نمونه‌های گرانول کربن فعال توسط فرایند پلازما متأثر از ۴ متغیر: دما ($40, 70, 100, 130^{\circ}\text{C}$)، هواگذر جریان ($0, 0, 75, 1, 25, 50, 75 \text{ Lpm}$)، زمان مواجهه با پلازما ($1, 2, 3, 4 \text{ min}$) و ولتاژ مصرفی ($0, 1, 2, 3, 4 \text{ kV}$) مورد اصلاح قرار گرفته شدند. سپس نمونه‌های گرانول کربن فعال اصلاح شده توسط بخار تولوئن در غلظت 200 ppm مورد جذب سطحی قرار گرفتند و زمان شکست جذب و ظرفیت جذب سطحی هر بستر به‌طور مجزا تعیین و محاسبه گردید. نمونه‌های با بیشترین ظرفیت جذب سطحی به‌منظور بررسی سطح ویژه، قطر منافذ و مورفولوژی گرانول کربن فعال به‌عنوان مهم‌ترین ویژگی‌های سطح جاذب، توسط آنالیز SEM و BET مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین به منظور تعیین ارتباط متغیرهای فرایند اصلاح (دما، هواگذر، زمان مواجهه و ولتاژ مصرفی) با زمان شکست جذب و ظرفیت جذب سطحی، از آنالیز واریانس نرم‌افزار Minitab استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان می‌دهد بعد از اصلاح در دمای (130°C)، هواگذر $0, 75 \text{ Lpm}$ زمان مواجهه 1 min و ولتاژ 1 kV بیشترین میزان ظرفیت جذب سطحی کربن فعال را خواهیم داشت که 56% نسب به جاذب اصلاح نشده افزایش یافته است. این در حالی است که اثر قابل توجهی در نتایج حاصل از تست‌های BET (سطح ویژه، حجم مخصوص و قطر منافذ کربن فعال) مشاهده نشد و دلیل تغییرات جزئی مورد مشاهده نیز مربوط به تأثیر فرایند پلازما روی سطح جاذب می‌باشد که منجر به تخریب و یا مسدود شدن برخی از منافذ گردیده است. ضمن اینکه تصاویر Fe-SEM، بیانگر تغییرات کمی در مقیاس میکرو و نانو روی سطح جاذب اصلاح شده نسبت به نمونه‌های اولیه می‌باشد.

نتیجه‌گیری: پلاسمای سرد، به‌عنوان روشی نوین و سازگار با محیط زیست منجر به ایجاد تغییرات فیزیکی و شیمیایی گرانول کربن فعال می‌گردد؛ که مهم‌ترین دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی مربوط به تغییرات شیمیایی به وقوع پیوسته روی سطح جاذب، تحت تأثیر فرایند اصلاح می‌باشد.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت کننده: حامی مالی نداشته است.

شیوه استناد به این مقاله:

Beykmohamadloo P, Yarahmadi R, Asilyan H, Ashtarinezhad A, Esmaili M. Modification of activated carbon by cold plasma and its effect on the adsorption of toluene. Iran Occupational Health. 2019 (Oct-Nov);16(4):1-12.

*انتشار این مقاله به صورت دسترسی آزاد مطابق با CC BY-NC-SA 3.0 صورت گرفته است

مقدمه

توسعه جمعیت شهرنشینی و رشد سریع اقتصادی، چالش‌های جدی را در راستای تلاش برای حفظ هوای پاک به وجود آورده است. از آنجایی که منابع آلودگی هوا روز به روز در حال افزایش می‌باشند، بر این اساس کیفیت هوای شهرها تبدیل به یک نگرانی عمومی شده است (۱). ترکیبات آلی فرار، گروه مهمی از آلاینده‌های هوا محسوب می‌شوند که با انتشار از منابع مختلف، منجر به آلوده شدن هوا می‌شوند (۲، ۳).

این ترکیبات به دلیل نابودی اوزن استراتوسفری، پیش سازهای اکسیدان‌های فتوشیمیایی، به وجود آورنده باران‌های اسیدی، تغییرات اقلیمی، اثرات بر سیستم عصبی، سرطان وجهش زایی و غیره، مردود شناخته شده‌اند (۴-۷). افزایش آگاهی در ارتباط با مسائل زیست‌محیطی و اثرات مواد شیمیایی بر سلامتی انسان، منجر به ایجاد قوانین سختگیرانه تری برای کنترل انتشار ترکیبات آلی فرار (VOCs^۱) شده است (۵-۸). روش‌های حذف ترکیبات آلی فرار شامل اصلاح فرایند و تجهیزات (جایگزینی مواد اولیه به‌منظور کاهش ورود VOCs به فرایند، ایجاد تغییرات در شرایط عملیاتی به‌منظور به حداقل رساندن یا تبخیر VOCs، اصلاح تجهیزات به‌منظور کاهش فرصت ورود VOCs) و روش‌های کنترلی (در دو نوع روش‌های تخریبی و غیر تخریبی^۲) می‌باشد (۱، ۴، ۹-۱۱).

روش‌های مذکور هرکدام به دلایل و ویژگی‌های کارکردی مختلف، دارای نقاط ضعف و قوت در بهره‌برداری تکنولوژی‌های تصفیه هوا می‌باشند (۱، ۴، ۹، ۱۰، ۱۲). از مهم‌ترین و مؤثرترین روش‌هایی که برای حذف VOCs از جریان هوای آلوده، مورد استفاده قرار می‌گیرد، جذب سطحی^۳ می‌باشد (۴، ۹). در عمل جذب سطحی، مولکول‌ها از جریان گاز به سطح جامد انتقال می‌یابند. کربن فعال جاذبی غیر قطبی بوده که به دلیل خاصیت آب‌گریزی و مساحت سطحی بالا، تخلخل زیاد (شامل انواع منافذ میکرو، مزو و ماکرو) و همچنین دارا بودن طیف گسترده‌ای از گروه‌های عاملی بر روی سطح خود به‌عنوان یکی از گزینه‌های مهم جاذب

به‌منظور استفاده در سیستم‌های جذب سطحی مطرح بوده (۱۳-۱۵) و سال‌هاست که از آن در پاک‌سازی هوا از آلاینده‌های با غلظت پایین ولی با بو و سمیت فراوان، استفاده می‌شود (۱۴). علی‌رغم راندمان مناسب کربن فعال در جذب مواد به‌ویژه برای VOCs (۱۶، ۱۷)، تلاش برای بهبود ظرفیت جذب سطحی کربن فعال با روش‌های مختلف توسط محققین در حال انجام می‌باشد (۱۸)؛ بنابراین، به‌منظور افزایش ظرفیت جذب سطحی جاذب، اصلاح برخی فاکتورها و عوامل مؤثر در فرایند جذب سطحی آلاینده‌ها بر کربن فعال، لازم و ضروری به نظر می‌رسد (۱۹). روش‌های مرسوم اصلاح، با هدف افزایش ظرفیت جذب سطحی کربن فعال (۱) شامل: روش‌های شیمیایی (اصلاح اسیدی^۴، اصلاح بازی^۵) (۲۰-۲۳)، اصلاح با روش‌های اشباع^۶ (۲۴-۲۷)، روش فیزیکی (روش‌های حرارتی، اکسیداسیون سطحی) (۱۹، ۲۲، ۲۳، ۲۸)، روش‌های بیولوژیکی (۲۹)، روش تصفیه با اوزن (۲۲، ۳۰-۳۲)، روش پلاسما (پلاسمای DBD) (۲۲، ۲۳، ۳۳-۳۹)، مایکروویو (۱۹، ۲۲، ۴۰-۴۸) و غیره می‌باشد.

در سال‌های اخیر، کاربرد پلاسما به‌منظور اصلاح سطوح انواع مواد، افزایش قابل توجهی داشته و در مقایسه با سایر تکنولوژی‌های مرسوم در زمینه اصلاح سطوح، به‌عنوان روشی امیدوارکننده، در زمان کوتاه‌تر و با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد. ضمن اینکه هیچ آلاینده ثانویه‌ای در آن تولید نمی‌گردد (۱۹، ۲۲). پلاسما گاز یونیزه شده‌ای است که همه یا بخش قابل توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون خود را از دست داده‌اند و به یون‌های مثبت تبدیل شده‌اند (۴۹، ۵۴). انواع پلاسمای غیر حرارتی شامل: تخلیه کرونا، DBD (تخلیه با مانع دی الکتریک)، تخلیه تابشی، تخلیه مایکروویو، تخلیه Gilding arc^۷ و غیره می‌باشد (۱۹، ۳۹). در واقع این روش در زمینه اصلاح سطوح، بسیار کارآمد و راحت بوده (۱۹، ۳۹) و با ایجاد تغییرات فیزیکی در ساختار سطحی مواد موجب اصلاح سطوح می‌گردد (۳۹، ۵۰). تغییرات فیزیکی عمدتاً ناشی از تابش امواج ماوراء بنفش و سایر امواج ساطع شده از

^۴Acidic treatment

^۵Base treatment

^۶impregnation

^۷Gliding arc discharge

^۱Volatile Organic Compounds

^۲Recovery

^۳Adsorption

داده شد (۳۴). وجود زمینه مناسب فیزیکی شیمیایی و کاربرد گسترده کربن فعال در حذف آلاینده های هوا برد (به طور ویژه ترکیبات آلی فرار)، سبب شده است تا توجه ویژه ای به تغییر ویژگی های ساختاری و شیمیایی این جاذب ها با استفاده از سایر روش های موجود و تکنیک های نوظهور دانش کنترل آلودگی هوا از سوی دانشمندان و پژوهشگران مختلف صورت گیرد. از این رو هدف پژوهش حاضر، افزایش کارایی و میزان ظرفیت جذب سطحی گرانول کربن فعال از طریق اعمال تغییرات در ویژگی های فیزیکی جاذب سطحی، با به کارگیری روش پلاسما ی سرد به منظور اصلاح کربن فعال تعیین شده است.

روش بررسی

در مطالعه حاضر، از گرانول کربن فعال شرکت Merck با مش ۱۲ به عنوان جاذب و تولوئن شرکت Merck با خلوص ۹۹/۹٪، به عنوان ماده جذب شونده استفاده شد. در واقع این مطالعه در دو بخش مستقل از هم صورت پذیرفت. بخش اول مربوط به فرایند اصلاح با روش پلاسما، مطابق شکل ۱ بوده که در آن ابتدا ۱ gr گرانول کربن فعال، در راکتور پلاسما ی DBD، تحت شرایطی با ۴ متغیر در ۴ محدوده که عبارتند از: متغیر دما در محدوده ۱۳۰ °C و ۷۰ و ۴۰، هواگذر جریان هوای خشک در محدوده ۰/۷۵، ۰/۵۰، ۰/۲۵، ۰/۱۲، زمان مواجهه جاذب با پلاسما در محدوده ۴ و ۳ و ۲ و ۱ دقیقه و ولتاژ مصرفی kV ۱/۲، ۱، ۰/۸، ۰/۶ مورد اصلاح قرار گرفت.

سیستم آزمایشگاهی مربوط به فرایند اصلاح گرانول کربن فعال با پلاسما مطابق شکل ۱، متشکل از منبع تغذیه ولتاژ بالا حاوی جریان متناوب و راکتور پلاسما ی DBD از نوع استوانه ای به عنوان دی الکتریک با ضخامت ۱ mm، آند و کاتد به ترتیب از جنس توری مسی و فولاد ضد زنگ به انضمام دو عدد مولتی متر به صورت مجزا (جهت قرائت همزمان آمپر و ولتاژ) می باشد.

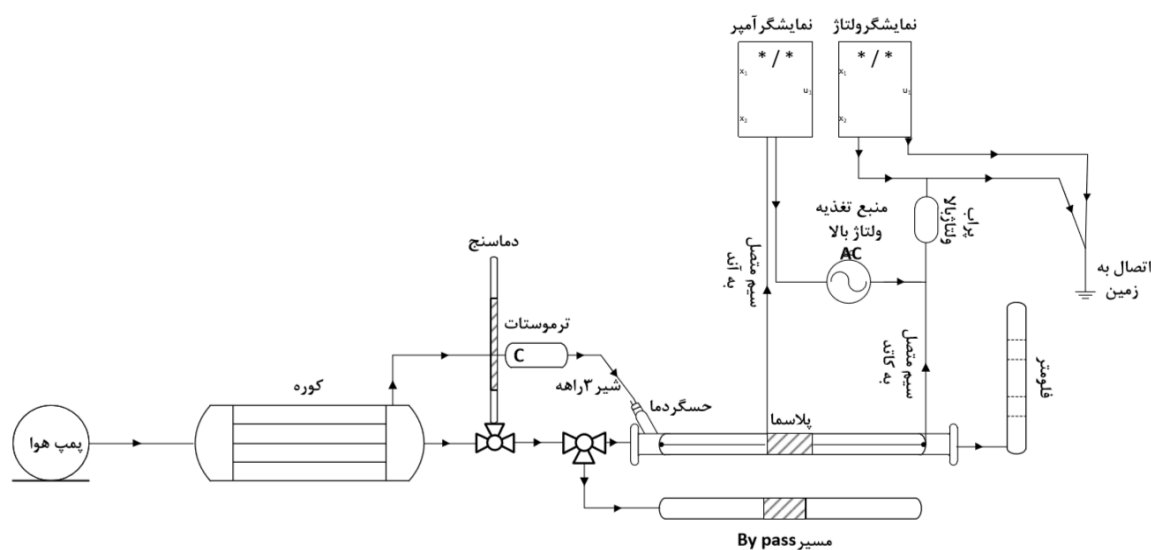
در بخش دوم، نمونه های اصلاح شده به همراه یک نمونه گرانول کربن فعال اولیه (اصلاح نشده) در سیستم جذب سطحی با بخارات تولوئن در غلظت ۲۰۰ ppm و هواگذر ۱/۵ Lpm مورد بررسی ظرفیت جذب سطحی

تخلیه به سطوح، تولید ذرات فعالی نظیر یون ها، رادیکال های آزاد و گاز اوزن شکل می گیرند و معمولاً ساختار متخلخل مواد جاذب را در راستای افزایش ظرفیت جذب سطحی متأثر می سازند (۳۵).

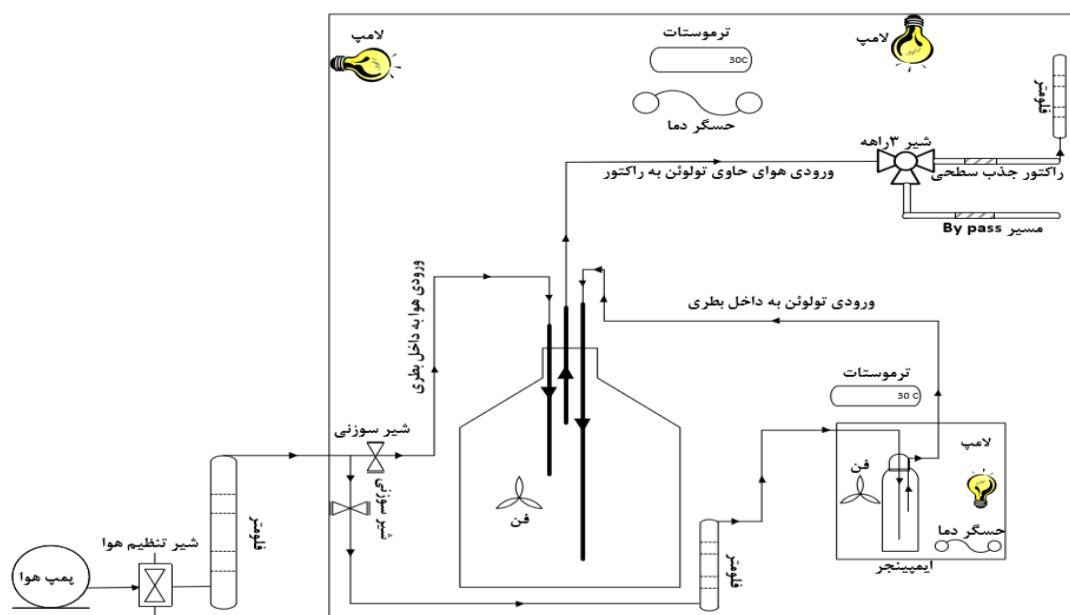
از پژوهش های انجام شده اخیر در این زمینه می توان به مطالعه نینگو همکارانش اشاره نمود که در سال ۲۰۱۷ به اصلاح کربن فعال پوشش داده شده با آهن توسط پلاسما ی آمونیاک و تأثیر آن در میزان ظرفیت جذب سطحی سولفید هیدروژن پرداختند. نتایج نشان داد که راندمان حذف سولفید هیدروژن با افزایش ولتاژ و زمان مواجهه با پلاسما به ترتیب در محدوده kV ۵/۶-۶/۸ و min ۵-۱۰ افزایش یافت. در حالی که در ولتاژ و زمان مواجهه بیشتر از ۶/۸ kV و ۱۰ min، راندمان حذف کاهش می یابد. همچنین نتایج آنالیز BET^۱ بیانگر افزایش سطح ویژه کربن فعال و ظرفیت جذب سطحی نیتروژن و تغییر در توزیع منافذ میکرو می باشد (۱۹). گزارش گوانگزو و همکاران در سال ۲۰۱۳ در مطالعه ای با عنوان "اصلاح سطحی گرانول کربن فعال توسط پلاسما ی DBD^۲ و تأثیر آن در جذب سطحی پنتاکلورو فنل" نشان داد که پلاسما ی اکسیژن با ولتاژ و فرکانس به ترتیب kV ۱۹/۸ و ۲۰۰ Hz باعث نرم تر شدن سطح خارجی جاذب شد. این در حالی است که ساختار کریستالی کربن فعال دستخوش تغییرات زیادی قرار نگرفت ولی افزایش سطح ویژه، حجم تخلخل و در نهایت افزایش ظرفیت جذب سطحی پنتاکلوروفنول در سطح کربن فعال مشاهده گردید. لازم به ذکر است که پلاسما ی نیتروژن نتایج عکس پلاسما ی اکسیژن را داشته و کاهش ظرفیت جذب سطحی را نیز منجر شد (۵۱). لی و همکاران در سال ۲۰۰۵ با بررسی ظرفیت جذب سطحی گرانول کربن فعال اصلاح شده با پلاسما، انتظار داشتند تا علاوه بر ایجاد تغییرات در نوع گروه های عاملی روی سطح جاذب، ویژگی های فیزیکی آن نیز بهبود یابد. ولی مشاهده کردند که از سطح ویژه جاذب کاسته شد و دلیل آن نیز به طولانی بودن زمان مواجهه کربن فعال با پلاسما و در نتیجه تخریب منافذ سطحی و مسدود شدن منافذ توسط گروه های عاملی نسبت

^۱ Brunauer, Emmett, Teller

^۲ Dielectric barrier discharge



شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی اصلاح کربن فعال با پلاسما



شکل ۲- سیستم آزمایشگاهی جذب سطحی

یافته‌ها

ظرفیت جذب سطحی: مطابق جدول ۱، نمونه‌های گرانول کربن فعال اصلاح شده و اولیه (اصلاح نشده)، از نظر میزان ظرفیت جذب سطحی بخارات تولوئن در غلظت ۲۰۰ ppm و هواگذر ۱/۵ Lpm توسط فرمول ۱ مورد بررسی قرار گرفتند. در جدول ۱ مشخص گردید که میزان ظرفیت جذب سطحی نمونه‌های ۱۵ و ۱۶ با ۵۶/۱۶ mg/gr، بیشترین میزان ظرفیت جذب سطحی را در مقایسه با کربن فعال اولیه (اصلاح نشده) با ظرفیت جذب سطحی ۳۵/۹۴ mg/gr دارند.

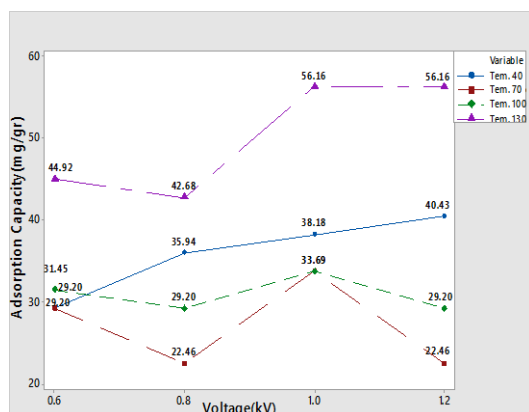
قرار گرفتند. سیستم آزمایشگاهی جذب سطحی بخارات تولوئن روی گرانول کربن فعال اولیه و اصلاح شده، مطابق شکل ۲ ایجاد گردید. همچنین اندازه‌گیری غلظت بخارات تولوئن، با روش قرائت مستقیم مطابق EPA^۱ توسط دستگاه Phocheck مبتنی بر آشکارسازی یون‌ها صورت پذیرفت.

^۱ Environmental Protection Agency

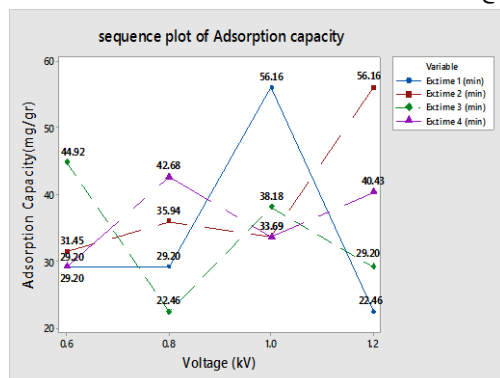
جدول ۱- بررسی اثرات فرایند اصلاح، بر میزان ظرفیت جذب سطحی تولوئن

Media	دما °C	هواگذر Lpm	زمان مواجهه min	ولتاژ kV	ظرفیت جذب سطحی mg/gr
۱	۴۰	۰/۱۲	۱	۰/۶	۲۹/۲۰
۲	۴۰	۰/۲۵	۲	۰/۸	۳۵/۹۴
۳	۴۰	۰/۵۰	۳	۱	۳۸/۱۸
۴	۴۰	۰/۷۵	۴	۱/۲	۴۰/۴۳
۵	۷۰	۰/۱۲	۲	۱	۳۳/۶۹
۶	۷۰	۰/۲۵	۱	۱/۲	۲۲/۴۶
۷	۷۰	۰/۵۰	۴	۰/۶	۲۹/۲۳
۸	۷۰	۰/۷۵	۳	۰/۸	۲۲/۴۶
۹	۱۰۰	۰/۱۲	۳	۱/۲	۲۹/۲۰
۱۰	۱۰۰	۰/۲۵	۴	۱	۳۳/۶۹
۱۱	۱۰۰	۰/۵۰	۱	۰/۸	۲۹/۲۰
۱۲	۱۰۰	۰/۷۵	۲	۰/۶	۳۱/۴۵
۱۳	۱۳۰	۰/۱۲	۴	۰/۸	۴۲/۶۸
۱۴	۱۳۰	۰/۲۵	۳	۰/۶	۴۴/۹۲
۱۵	۱۳۰	۰/۵۰	۲	۱/۲	۵۶/۱۶
۱۶	۱۳۰	۰/۷۵	۱	۱	۵۶/۱۶
۱۷					۳۵/۹۴

گرانول کربن فعال اولیه (اصلاح نشده)



شکل ۳- تأثیر افزایش دما بر حسب تابعی از ولتاژ اعمال شده بر فرایند اصلاح



شکل ۴- تأثیر افزایش زمان مواجهه با پلازما بر حسب تابعی از ولتاژ اعمال شده بر فرایند اصلاح

$$q_b = \frac{Q_v \times t \times C_0}{m_c} \quad (\text{فرمول ۱})$$

q_b = جذب سطحی در زمان ظرفیت ۱۰٪ (mg/g)

Q_v = هواگذر حجمی (L/min)

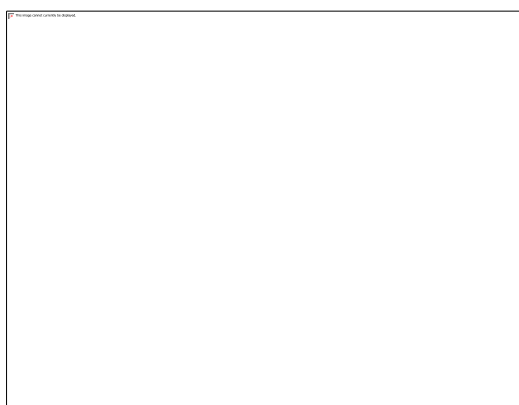
t = زمان شکست جذب (min)

C_0 = غلظت آلاینده ورودی (mg/L)

m_c = مقدار جاذب (g)

اثر متغیرهای فرایند اصلاح در ظرفیت جذب سطحی جاذب: جهت بررسی تأثیر متغیرهای فرایند اصلاح با پلازما، هر متغیر به صورت مجزا توسط نرم افزار Minitab، مورد آنالیز واریانس قرار گرفته شد. مقادیر معناداری ۴ متغیر دما، هواگذر جریان، زمان مواجهه و ولتاژ در جدول ۲ قابل مشاهده می باشد. مطابق این نتایج، مقادیر معناداری در تمام متغیرها به جز متغیر دما، بالای ۰/۰۵ می باشد.

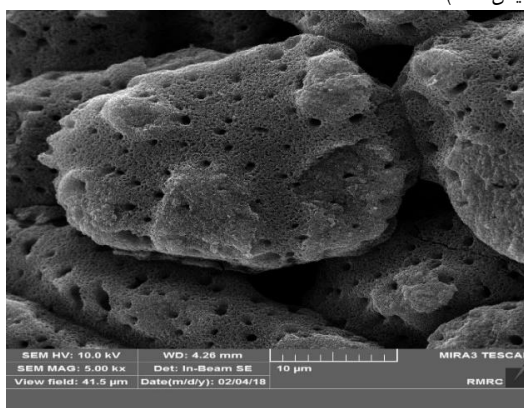
ویژگی های سطحی: مورفولوژی گرانول کربن فعال توسط آنالیز Fe-SEM، با بزرگمایی ۳۰، ۵۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ برابر در شکل های ۶-۱۱، قابل مشاهده می باشد. با مقایسه تغییرات گرانول کربن فعال اصلاح



شکل ۶- Fe-SEM / گرانول کربن فعال اصلاح شده بزرگنمایی ۳۰ (مقیاس mm)



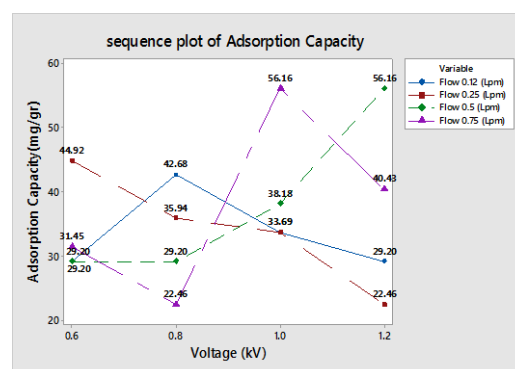
شکل ۷- Fe-SEM / گرانول کربن فعال اصلاح نشده بزرگنمایی ۳۰ (مقیاس mm)



شکل ۸- Fe-SEM / گرانول کربن فعال اصلاح شده بزرگنمایی ۵۰۰۰ (مقیاس μm)

بحث و نتیجه‌گیری

نتیجه بررسی‌های بعمل آمده نشان داد بیشترین ظرفیت جذب سطحی (۵۶/۱۶ mg/gr) مربوط به مدیای ۱۵ (با شرایط اصلاح °C ۱۳۰، ۵ Lpm /min، ۲ kV، ۱/۲) و مدیای ۱۶ (با شرایط اصلاح °C ۱۳۰، ۲ kV، ۱/۷۵ Lpm، ۱ min، ۱ kV) و کمترین ظرفیت جذب سطحی (۲۲/۴۶ mg/gr) مربوط به مدیای ۶ و ۸



شکل ۵- تاثیر افزایش هواگذر بر حسب تابعی از ولتاژ اعمال شده بر فرایند اصلاح

جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس برای بررسی تاثیر ۴ متغیر فرایند اصلاح در ظرفیت جذب سطحی

ظرفیت جذب سطحی mg/gr			
ردیف	متغیر	محدوده آزمایش	معناداری
۱	دما (°C)	۴۰	۰/۰۰۹
		۷۰	
		۱۰۰	
		۱۳۰	
۲	هواگذر جریان (Lpm)	۰/۱۲	۰/۳۴۳
		۰/۲۵	
		۰/۵۰	
		۰/۷۵	
۳	زمان مواجهه (min)	۱	۰/۲۸۳
		۲	
		۳	
		۴	
۴	ولتاژ (kV)	۰/۶	۰/۱۴۳
		۰/۸	
		۱	
		۱/۲	

شده (شکل ۶) نسبت به اصلاح نشده (شکل ۷) مشخص گردید که در مقیاس میلی‌متری (بزرگنمایی ۳۰)، فرایند اصلاح تغییرات قابل توجهی را روی سطح گرانول کربن فعال ایجاد نکرده است. در حالی که بر اساس اشکال ۸-۱۱ می‌توان مشاهده کرد که میزان مناطق فعال در گرانول کربن فعال اصلاح شده (شکل ۶ و ۸)، نسبت به گرانول کربن فعال اصلاح نشده (شکل ۷ و ۹) در مقیاس میکرو و نانو، تحت تأثیر فرایند اصلاح، کمی افزایش یافته است.

با استفاده از نتایج آنالیز BET که در جدول ۳ ارائه شده است، می‌توان به تاثیر ناچیز و کم فرایند پلازما در سطح ویژه و اندازه منافذ گرانول کربن فعال پی برد.

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی جاذب

ویژگی های ساختاری جاذب	کربن اصلاح نشده	کربن اصلاح شده (بیشترین ظرفیت جذب)
۱ حجم مخصوص (cm^3/gr)	۱۵۶/۹۸	۱۴۷/۳
۲ حجم کلی منافذ (cm^3/gr)	۰/۲۷۸۹	۰/۲۶۳۵
۳ میانگین قطر منافذ (nm)	۱/۶۳	۱/۶۴
۴ سطح ویژه (m^2/gr)	۶۸۳	۶۴۰/۵

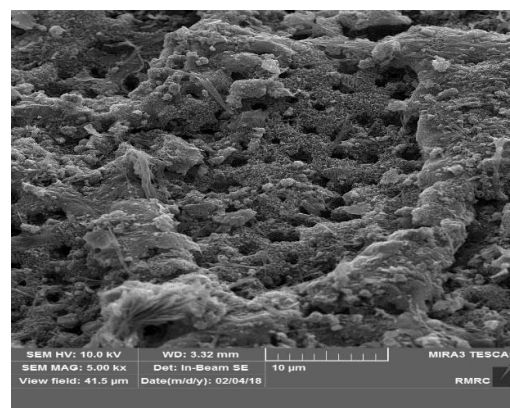
متاثر از فرایند اصلاح، تنها با متغیر دما (مطابق شکل ۴) در فرایند پلاسمای رابطه معناداری دارد.

بر اساس نتایج جدول ۳، می‌توان اظهار داشت که فرایند پلاسمای باعث کاهش جزئی در میانگین سطح ویژه، میانگین حجم کلی منافذ و افزایش جزئی میانگین قطر منافذ شده است. همچنان که در مطالعه کوداما و همکاران نیز که به اصلاح کربن فعال با پلاسمای پرداختند، کاهش سطح ویژه مشاهده گردید (۵۰).

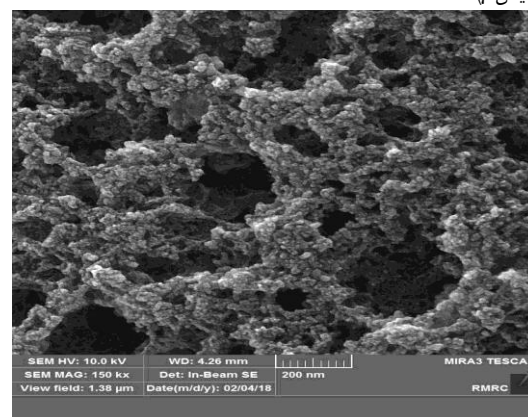
همچنین تصاویر ۱۱-۶ نیز گویای توزیع بیشتر منافذ میکرو در جاذب‌های اصلاح شده نسبت به جاذب اولیه در مقیاس نانو می‌باشد. در واقع سطح گرانول کربن فعالی که در مواجهه با پلاسمای قرار گرفته است از نظر وجود مواد زائد و آلودگی روی سطح، در شرایط بهتری نسبت به کربن فعال اولیه می‌باشند.

دلیل کاهش ظرفیت جذب سطحی در مدیاهایی نظیر مدیاهای ۶ و ۸ که دارای کمترین ظرفیت جذب سطحی می‌باشند نیز می‌تواند متاثر از ولتاژ بالا در زمان مواجهه طولانی باشد که منجر به تخریب منافذ و مولکول‌های فعال روی سطح جاذب می‌شود. البته گاهی افزایش گروه‌های عاملی روی سطح جاذب می‌تواند منجر به مسدود شدن منافذ و کاهش سطح ویژه و در نهایت کاهش ظرفیت جذب سطحی نیز می‌گردد (۱۹).

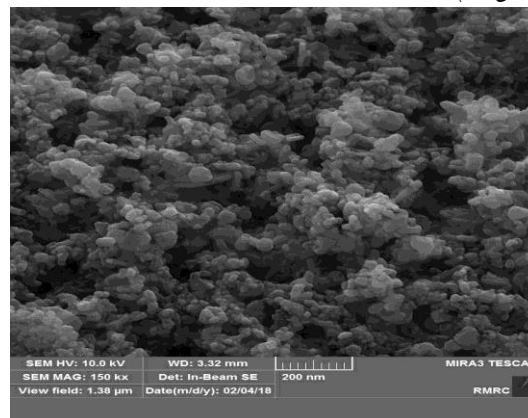
برخی از مطالعات نیز به نتایج مشابه در این زمینه دست یافته‌اند. چانگ مینگ و همکاران بعد از بررسی جذب سطحی اسید اورنج در محلول آبی توسط الیاف کربن فعال اصلاح شده با پلاسمای گزارش کردند که فرایند اصلاح منجر به کاهش سطح ویژه کربن فعال گردیده است و دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی



شکل ۹- Fe-SEM/گرانول کربن فعال اصلاح نشده بزرگنمایی ۵۰۰۰ (مقیاس μm)



شکل ۱۰- Fe-SEM/گرانول کربن فعال اصلاح شده بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ (مقیاس nm)



شکل ۱۱- Fe-SEM/گرانول کربن فعال اصلاح نشده بزرگنمایی ۱۵۰۰۰۰ (مقیاس nm)

نسبت به مدیای اولیه ($35/94 \text{ mg/gr}$) می‌باشد. از جمله دلایلی که منجر به افزایش ظرفیت جذب سطحی گرانول کربن فعال اصلاح شده می‌گردد، می‌توان به تغییرات در ویژگی‌های فیزیکی (قطر منافذ و سطح ویژه) سطح جاذب اشاره نمود (۴۰). ضمن اینکه ظرفیت جذب سطحی بخارات تولوئن

Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. *J Hazard Mat.* 2007 Sep 5;148(1-2):64-74.

3. Ranieri E, Gikas P, Tchobanoglous G. BTEX removal in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Desalin Water Treat.* 2013 Mar 1;51(13-15):3032-9.

4. Dobre T, Paşvulescu OC, Iavorschi G, Stroescu M, Stoica A. Volatile organic compounds removal from gas streams by adsorption onto activated carbon. *Indust Engineer Chemy Res.* 2014 Feb 20;53(9):3622-8.

5. Gallego E, Roca FJ, Perales JF, Guardino X. Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement. *Build Environ.* 2013 Sep 1;67:14-25.

6. Baur GB, Beswick O, Spring J, Yuranov I, Kiwi-Minsker L. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface functionalities. *Adsorption.* 2015 May 1;21(4):255-64.

7. Sriprapat W, Suksabye P, Areephak S, Klantup P, Waraha A, Sawattan A, Thiravetyan P. Uptake of toluene and ethylbenzene by plants: removal of volatile indoor air contaminants. *Ecotoxicol Environ Safe.* 2014 Apr 1;102:147-51.

8. Baur GB, Yuranov I, Renken A, Kiwi-Minsker L. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface morphology. *Adsorption.* 2015 Oct 1;21(6-7):479-88.

9. Zhang X, Gao B, Creamer AE, Cao C, Li Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *J Hazard Mat.* 2017 Sep 15;338:102-23.

10. Loken R, Schwartz B, Yang Y. The Synergistic Use of Biofiltration with Adsorptive Technologies to Improve Reliability, Cost & Sustainability for Industrial VOC Control. *Proceed Water Environ Feder.* 2014 Oct 1;2014(3):1-4.

11. Veerapandian S, Leys C, De Geyter N, Morent R. Abatement of VOCs using packed bed non-thermal plasma reactors: a review. *Catalysts.* 2017 Apr;7(4):113.

12. Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chem Engineer Process: Process Intensifi.* 2006 Nov 1;45(11):959-64.

13. Gupta KN, Rao NJ, Agarwal GK. Vapor phase adsorption of xylene on granular activated carbon-experimental and theoretical breakthrough curves. 2013.

14. Theodore L. Air pollution control equipment calculations. John Wiley & Sons; 2008 Nov 26.

15. Mohan N, Kannan GK, Upendra S, Subha R, Kumar NS. Breakthrough of toluene vapours in

اسید اورنج را به افزایش گروه‌های عاملی نسبت دادند (۳۹).

ژانگ و همکاران در مطالعه‌ای با عنوان "حذف جیوه از طریق جذب سطحی روی کربن فعال اصلاح شده با پلاسما در محیط گاز" کاهش جزئی در اندازه و حجم کلی منافذ، افزایش جزئی میانگین قطر و سطح ویژه منافذ مزو و ماکرو، افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، افزایش مناطق فعال مربوط به جذب شیمیایی روی سطح جاذب و در نهایت افزایش ظرفیت جذب سطحی را گزارش نمودند. در واقع عمده‌ترین دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی، به تغییرات در خواص شیمیایی جاذب (گروه‌های عاملی) مربوط می‌باشد (۵۲). پارک و همکاران نیز که به بررسی تاثیر پلاسماي اکسیژن در حذف هیدروژن کلراید روی الیاف کربن فعال پرداختند، افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بویژه گروه‌های فنولی و کربوکسیلیک را دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی هیدروژن کلراید نام بردند (۳۵).

البته مقایسه تصاویر "Fe-SEM" مدیای اصلاح شده و اصلاح نشده در مقیاس nm (اشکال ۱۰ و ۱۱) نیز بیانگر افزایش توزیع منافذ میکرو در سطح جاذب اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده می‌باشد.

بر اساس نتایج بدست آمده و همچنین نتایج سایر مطالعات، می‌توان دلیل افزایش ظرفیت جذب سطحی بخارات تولوئن روی گرانول کربن فعال را علی‌رغم کاهش ویژگی‌های ساختاری جاذب پس از اصلاح، به تغییرات در ویژگی‌های شیمیایی روی سطح جاذب (گروه‌های عاملی) نسبت داد (۳۴، ۵۰، ۵۳) که به منظور تایید صحت آن نیاز به مطالعات آتی در این زمینه ضروری می‌باشد.

بطور کلی می‌توان روش پلاسماي DBD را بعنوان تکنیکی نوین و سازگار با محیط زیست در راستای اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی گرانول کربن فعال به جای روش‌های غیرسازگار با محیط زیست (مصرف مواد شیمیایی اسیدی، قلیایی و غیره) نام برد.

References

1. Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J Loss Prev Process Indust.* 2000 Nov 1;13(6):527-45.
2. Mathur AK, Majumder CB, Chatterjee S.

granular activated carbon filled packed bed reactor. *J Hazard Mat.* 2009 Sep 15;168(2-3):777-81.

16. Cheremisinoff PN, Ellerbusch F. Carbon adsorption handbook. Ann Arbor Science Publishers; 1978.

17. Yang RT. Adsorbents: fundamentals and applications. John Wiley & Sons; 2003 Aug 1.

18. Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separat Pur Technol.* 2002 Mar 1;26(2-3):137-46.

19. Ning P, Liu S, Wang C, Li K, Sun X, Tang L, Liu G. Adsorption-oxidation of hydrogen sulfide on Fe/walnut-shell activated carbon surface modified by NH₃-plasma. *J Environ Sci.* 2018 Feb 1;64:216-26.

20. Shaarani FW, Hameed BH. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol. *Chem Engineer J.* 2011 May 1;169(1-3):180-5.

21. Jurewicz K, Babel K, Ziolkowski A, Wachowska H. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics. *Electrochim Acta.* 2003 May 15;48(11):1491-8.

22. Shen W, Li Z, Liu Y. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents Chem Engineer.* 2008 Jan 1;1(1):27-40.

23. Boudou JP, Paredes JI, Cuesta A, Martinez-Alonso A, Tascón JM. Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres. *Carbon.* 2003 Jan 1;41(1):41-56.

24. Miyanaga S, Hiwara A, Yasuda H. Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine silver particles. *Sci Technol Adv Mat.* 2002 Mar;3(2):103.

25. Dong J, Dong H, Han L, Fu B, Chen Y, Zhan Y. Peroxide degradation of azo dye using hydrothermally synthesized Cu-L zeolite as high performance catalyst. *Desalin Water Treat.* 2015 Oct 23;56(4):1056-65.

26. Tchomgui-Kamga E, Alonzo V, Nanseu-Njiki CP, Audebrand N, Ngameni E, Darchen A. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. *Carbon.* 2010 Feb 1;48(2):333-43.

27. Vaughan Jr RL, Reed BE. Modeling As (V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. *Water Res.* 2005 Mar 1;39(6):1005-14.

28. Yin CY, Aroua MK, Daud WM. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separat Pur Technol.* 2007 Jan 1;52(3):403-15.

29. Santiago M, Stüber F, Fortuny A, Fabregat A, Font J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon.* 2005 Aug 1;43(10):2134-45.

30. Belyaeva OV, Krasnova TA, Semenova SA. Effect of modification of granulated activated carbons with ozone on their properties. *Russian J Appl Chem.* 2011 Apr 1;84(4):597-601.

31. Chiang HL, Huang CP, Chiang PC. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere.* 2002 Apr 1;47(3):257-65.

32. Jaramillo J, Álvarez PM, Gómez-Serrano V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Appl Surf Sci.* 2010 Jun 15;256(17):5232-6.

33. García AB, Martínez-Alonso A, y Leon CA, Tascón JM. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment. *Fuel.* 1998 May 1;77(6):613-24.

34. Lee D, Hong SH, Paek KH, Ju WT. Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment. *Surf Coat Technol.* 2005 Dec 21;200(7):2277-82.

35. Park SJ, Kim BJ. Influence of oxygen plasma treatment on hydrogen chloride removal of activated carbon fibers. *J Colloid Interface Sci.* 2004 Jul 15;275(2):590-5.

36. Tanada S, Kawasaki N, Nakamura T, Ohue T, Abe I. Adsorbability of 1, 1, 1, 2-Tetrafluoromethane (HFC134a) onto Plasma-Treated Activated Carbon in CF₄ and CCl₄. *J Colloid Interface Sci.* 1997 Jul 15;191(2):337-40.

37. Boudou JP, Martinez-Alonzo A, Tascón JM. Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure. *Carbon.* 2000 Jan 1;38(7):1021-9.

38. Zhang W, Liu H, Xia Q, Li Z. Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma. *Chem Engineer J.* 2012 Oct 15;209:597-600.

39. ChangMing D, DongWei H, HongXia L, MuDan X, Kui W, Lu Z, et al. Adsorption of acid orange II from aqueous solution by plasma modified activated carbon fibers. *Plasma Chem Plasma Process.* 2013 Feb 1;33(1):65-82.

40. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Engineer J.* 2013 Mar 1;219:499-511.

41. Ania CO, Parra JB, Menéndez JA, Pis JJ. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Micropor Mesopor Mat.* 2005 Oct 23;85(1-2):7-15.

42. Dehdashti A, Khavanin A, Rezaee A, Assilian H, Motalebi M. Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon.

Iran J Environ Health Sci Engineer. 2011 Jul 10;85-94.

43. Liu QS, Zheng T, Li N, Wang P, Abulikemu G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. Appl Surf Sci. 2010 Mar 1;256(10):3309-15.

44. Chen CJ, Wei LB, Zhao PC, Li Y, Hu HY, Qin YB. Study on preparation of activated carbon from corncob furfural residue with ZnCl₂ by microwave irradiation. In Advanced Materials Research 2011 (Vol. 152, pp. 1322-1327). Trans Tech Publications.

45. Menendez JA, Menendez EM, Iglesias MJ, Garcia A, Pis JJ. Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments. Carbon. 1999 Jan 1;37(7):1115-21.

46. Nabais JV, Carrott PJ, Carrott MR, Menéndez JA. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. Carbon. 2004 Jan 1;42(7):1315-20..

47. Foo KY, Hameed BH. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: influence of operational parameters. Bioresource Technol. 2012 Jan 1;103(1):398-404.

48. Foo KY, Hameed BH. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. Bioresource Technol. 2012 Jan 1;104:679-86.

49. Borhani JM, Golbabaie F, Ghorbanzadeh A, Yarahmadi R. Elimination of carbon monoxide using non-thermal plasma technique. Iran Occup Health. 2016. 13(3):1-9.

50. Kodama S, Habaki H, Sekiguchi H, Kawasaki J. Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge. Thin Solid Films. 2002 Mar 22;407(1-2):151-5.

51. Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. J Loss Prev Process Indust. 2000 Nov 1;13(6):527-45.

52. Zhang J, Duan Y, Zhou Q, Zhu C, She M, Ding W. Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon. Chem Engineer J. 2016 Jun 15;294:281-9.

53. Mopoung S, Moonsri P, Palas W, Khumpai S. Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe (III) adsorption from aqueous solution. Sci World J. 2015;2015.

54. Yarahmadi R, Farshad A, Esrafiy A, Soleimani-Alyar S. The utilization of Non-Thermal Plasma technology in carbon monoxide removal using propane gas. Iran Occup Health. 2018 Sep 10;15(4):50-61.

55. Ghorbani Shahna F, Bahrami A, Ebrahimi H. The hybrid effect of non-thermal plasma and

activated carbon-zinc oxide nanocomposite on the removal of volatile organic compounds in air. Iran Occup Health. 2017 Sep 15;14(4):24-13.