

سنتز، مشخصه‌یابی و کاربرد نانوذرات آلومینا جهت تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ کنگورد

مهزاد فیروزی^۱، آزیتا نوری^{۱*}، احمد نوزاد گلی کند^۱

^۱ گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۳۰ تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۲۷

چکیده

در این مطالعه، نانوذرات آلومینا (Al_2O_3) به روش شیمیایی تر تهیه شد. نانوذرات سنتز شده توسط طیف نگارهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) کوپل شده با آنالیز تفکیک انرژی (EDS)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن (BET) و (BJH) شناسایی و مشخصه‌یابی گردید. هر چند آلومینا به عنوان یک نارسانا معرفی شده است، نتایج بدست آمده در کار حاضر، اکسید فلز سنتزی مذکور را به عنوان یک فوتوکاتالیست مناسب جهت تخریب آلاینده رنگ کنگورد معرفی نمود. به علاوه اثر پارامترهای مختلف شامل زمان تابش، pH و مقدار کاتالیست بر روی تخریب رنگ کنگورد مورد بررسی قرار گرفت. بهترین نتایج تحت تابش نور مرئی در زمان تابش ۳۰ دقیقه، pH=۴ و ۰/۱ گرم کاتالیست بدست آمد.

واژگان کلیدی: شیمیایی تر، فوتوکاتالیست، کنگورد، نانوذرات

۱- مقدمه

هر روزه، مقدار زیادی از آلاینده‌های آلی از صنایع گوناگون در محیط زیست تخلیه می‌شود [۱ و ۲]. از میان آن‌ها رنگ‌های آلی نقش اساسی را دارند، زیرا در صنعت چاپ و کاغذ و منسوجات متقاضی زیادی دارند. رنگ‌های آزو حاوی عامل رنگی باند آزو (-N=N-) هستند [۳]، بنابراین حضور مقادیر بسیار کم رنگ در آب، بسیار قابل مشاهده است که به طور جدی بر روی کیفیت زیبا شناختی، شفافیت آب و غلظت اکسیژن محلول آب تاثیر می‌گذارند و منجر به نابودی محیط زیست آبزیان می‌گردد. به علاوه محققان دریافته‌اند که در طی فرایند تجزیه، برخی رنگ‌ها و از جمله رنگ‌های آزو، آمین‌های آروماتیک تولید می‌نمایند که به طور بالقوه سرطان‌زا و جهش‌زا هستند [۴]. از جمله رنگ‌های مهم و پرکاربرد در صنایع نساجی، کنگورد است. این رنگ به دلیل حضور بنیان‌های آروماتیک، به طور بالقوه خصوصیات سرطان‌زایی و جهش‌زایی دارند و علاوه بر آن نسبت به تجزیه‌های بیولوژیکی محیط زیست مقاوم است [۵ و ۶].

از این رو، با توجه به سلامت محیط زیست به یک روش مناسب برای کاهش غلظت کنگورد زیر حد مجاز، نیاز است. روش‌های متعددی جهت حذف کنگورد از فاضلاب ارائه شده است که تخریب آن‌ها اثرات مضر بر روی محیط زیست داشته

است [۷-۹]. از جمله این روش‌ها روش انعقاد/لخته‌سازی، جذب سطحی بر روی کربن و غیره می‌باشد [۷-۹]. در این صورت استفاده از روش‌های تکمیلی دیگر مانند روش‌های اکسایشی پیشرفته پیشنهاد می‌گردد. فرایندهای اکسایشی پیشرفته در یک مفهوم کلی به دسته‌ای از فرایندهای شیمیایی ارجاع می‌شود که برای حذف مواد آلی از آب و فاضلاب طراحی شده‌اند که مکانیسم آن به وسیله اکسایشی و از طریق واکنش با رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد. این رادیکال‌ها خاصیت اکسیدکنندگی بالایی داشته و قادر خواهند بود مواد آلاینده و باکتری‌های مضر را به مواد بی‌ضرر مانند آب و کربن دی‌اکسید تجزیه کنند [۱۰-۱۵]. در سال‌های اخیر، از روش‌های مختلفی برای حذف و تخریب آلاینده‌های آب استفاده شده است. برخی از این روش‌ها شامل استفاده از نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ تیتانیا به عنوان یک فوتوکاتالیست، به منظور حذف و تخریب رنگ متیل اورانژ [۱۶]، نانوکامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس جهت تخریب ماده رنگزای آزو [۱۷]، استفاده از نانوجاذب روی اکسید برای تخریب رنگ ری‌کتیو قرمز ۷۴ [۱۸] و همچنین بررسی تخریب فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های TiO_2 آلاینده با کبالت و نئودیمیم بر روی کبالت و نئودیمیم به عنوان آلاینده [۱۹] است.

اخیراً، استفاده از فوتوکاتالیست‌هایی از قبیل کامپوزیت گرافن، پلی‌آنیلین و اکسید مس [۲۰]، روی اکسید دوپه شده با نسبت‌های مختلف از پالادیم [۲۱]، نانوذرات تری اکسید تنگستن [۲۲]، نانوذرات اکسید قلع [۲۳] TiO_2 دوپه شده با N, S, W [۲۴] نانوکامپوزیت $Pd-Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}$ [۲۵] و نانوذرات TiO_2 [۲۶]، جهت تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ کنگورد گزارش شده است.

آلومینا یک نارسانا شناخته شده است با پایداری دمایی خوب، مساحت سطح و رسانندگی بالا، قابلیت کنترل خواص اسید و باز [۲۷] که دارای هزینه کم و آماده سازی آسان می‌باشد [۲۸]. در تحقیق حاضر، از آلومینا به عنوان یک فوتوکاتالیست برای تخریب کنگورد گزارش شده است. فوتوکاتالیست به دست آمده با استفاده از طیف نگارهای XRD, FT-IR, EDS, FESEM, BET و BJH مشخصه‌یابی و شناسایی می‌شود و فعالیت تخریب فوتوکاتالیزوری کنگورد با استفاده از دستگاه طیف سنج جذبی اسپکتروفتومتر UV-Vis بررسی می‌شود.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نمک آلومینیوم نیترات ۹ آبه $(98/5\%)$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، محلول آمونیاک (25%) NH_4OH ، محلول تترا متیل آمونیوم هیدروکسید (25%) $(CH_3)_4N^+OH^-$ ، رنگ کنگورد $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ، همه مواد ساخت شرکت مرک هستند که برای تهیه نانوذرات آلومینا مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- دستگاه‌ها

اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات آلومینا به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با مشخصات (Sigma, Vertex 80, Germany) کوپل شده با آنالیز تفکیک انرژی (EDS) با پوشش دهی طلا و با مشخصات (Oxford Instruments, England)، ساختار کریستالی آن با استفاده از طیف سنج پراش پرتو X (XRD) با مشخصات (Panalytical, X-pert pro, Netherlands) بررسی شد. همچنین تایید ساختار نمونه به وسیله دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) با مشخصات (Bruker, Vertex 80, Germany)، مساحت سطح ویژه کاتالیست و سطح ویژه حفرات با استفاده از آنالیز (BET) و (BJH) با مشخصات (USA, 2000, Quantachrome, Nova) بررسی و در انتها فعالیت فوتوکاتالیزوری اکسید فلزی سنتز شده در تخریب کنگورد با استفاده از طیف سنج جذبی اسپکتروفتومتر UV-Vis با مشخصات (Shimadzu, UV-1800, Japan) بررسی گردید.

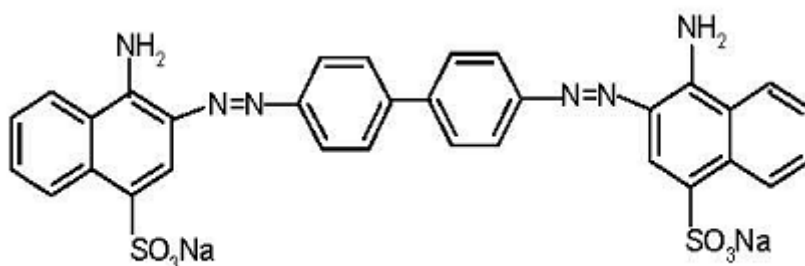
۲-۳- سنتز نانوذرات آلومینا

در تحقیق حاضر از روش شیمیایی تر برای تهیه نانوذرات آلومینا استفاده شده است. برای تشکیل نانوذرات آلومینا، ابتدا محلولی از آلومینیوم نیترات ۹ آب با غلظت ۰/۱ مولار تهیه شده، سپس محلول حاصل به طور مداوم هم خورده و حرارت داده تا به دمای ۶۰ درجه سانتی گراد رسید. در این هنگام به طور قطره وار محلول آمونیاک با غلظت ۲ مولار اضافه گردید تا به pH ثابت ۹ رسید. و مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد تا ژل آلومینیوم هیدروکسید تشکیل شود. ژل آلومینیوم حاصل با استفاده از دستگاه سانتریفوژ چندین بار با آب دی یونیزه شستشو داده شده تا گروه‌های آمین و نیترات حذف شوند سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده تا خشک شد. در انتها به مدت ۴ ساعت برای تشکیل ساختار کریستالی، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در کوره کلسینه گردید [۲۹].

۲-۴- آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

آلاینده مورد استفاده جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ذرات سنتزی در مرحله فوق، کنگورد با ساختار شیمیایی شکل ۱ می‌باشد. راکتور فوتوکاتالیزوری مورد استفاده، شامل یک لامپ ۱۰۰ وات تنگستن، هم‌زن مغناطیسی و پمپ اکواریم جهت هوادهی محلول است که درون محفظه چوبی قرار داده شده است. در تمام آزمایش‌ها غلظت فوتوکاتالیست ۰/۱ گرم انتخاب شد که در ۱۰۰ میلی لیتر محلول 30 mg L^{-1} کنگورد اضافه شد و سپس در فواصل زمانی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. بعد از نمونه برداری (۱۵ میلی لیتر) در فواصل زمانی مذکور، سریعاً فوتوکاتالیست به وسیله دو مرحله

سانتریفوژ (۳۰ min، ۳۵۰۰ دور در دقیقه) جدا شد. با استفاده از دستگاه طیف سنج UV-Vis، میزان حذف فوتوکاتالیستی کنگورد در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش (۲۰۰-۸۰۰ nm) بررسی گردید.

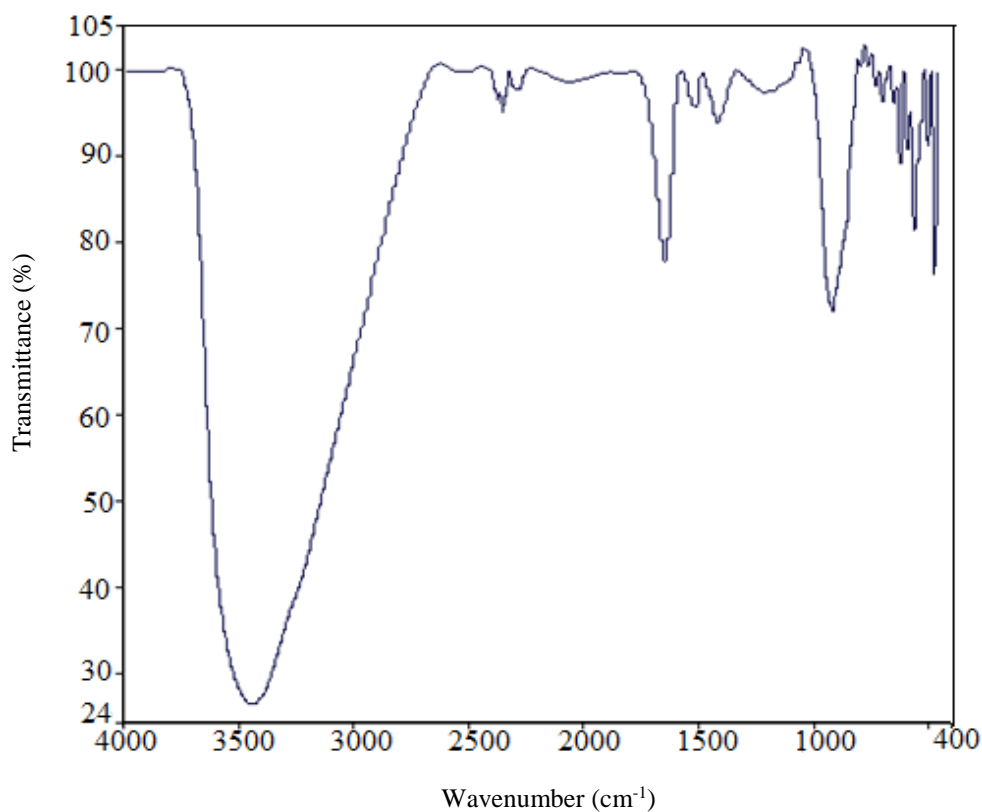


شکل ۱- ساختار شیمیایی کنگورد

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

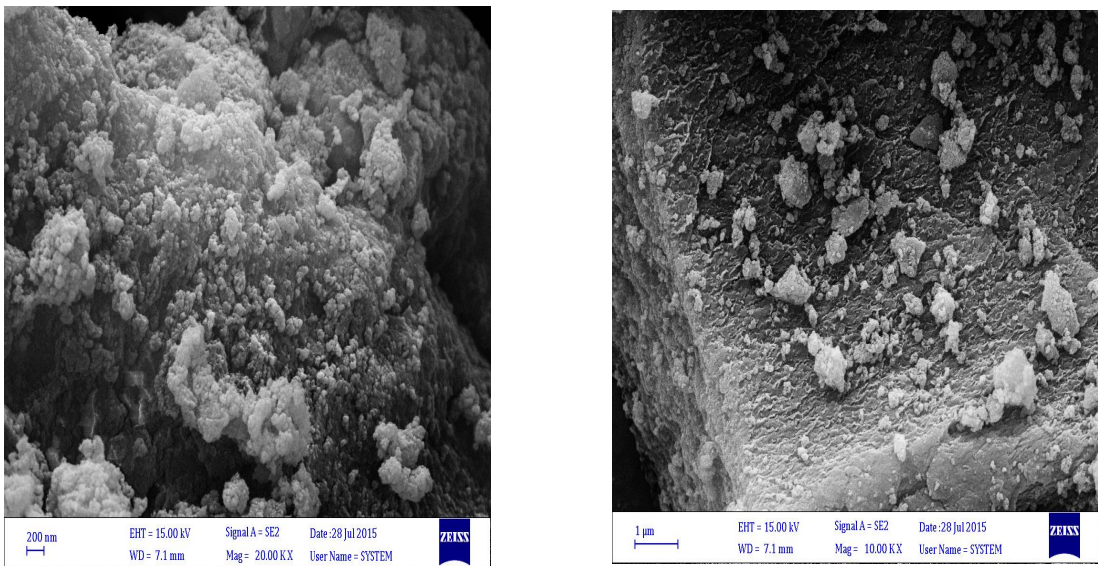
طیف FT-IR نانوذرات آلومینا سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. پیک پهن مشاهده شده در محدوده 3700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل و پیک در حوالی $1641/9\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاش خمشی مولکولهای آب است. پیک نیز در ناحیه $884/39\text{ cm}^{-1}$ دیده می شود که مربوط به پیوند Al-O می باشد. و در انتها پیک مشاهده شده در ناحیه $554/18\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی O-Al-O نسبت داده می شود.



شکل ۲- طیف FT-IR برای نانوذرات آلومینا

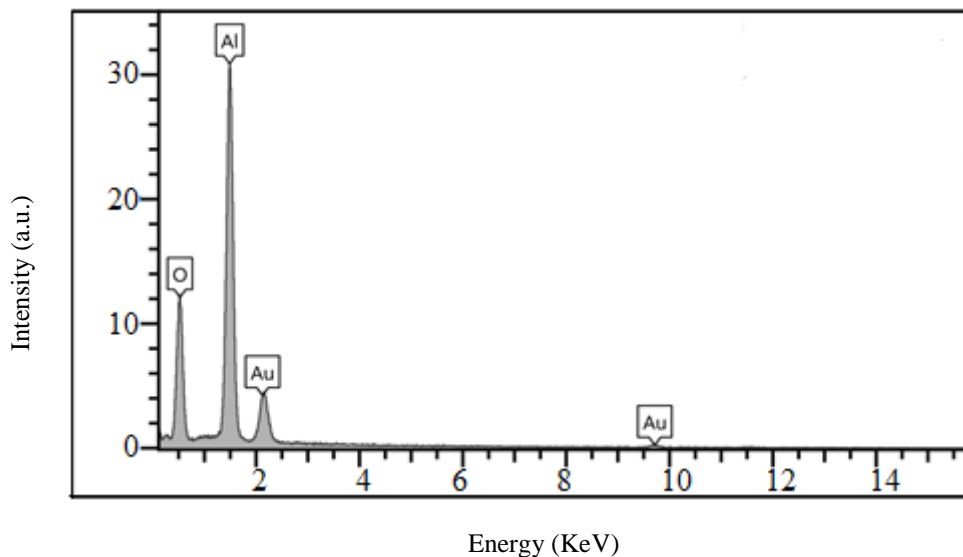
۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز (EDS)

تصاویر FESEM نانو ذرات آلومینا سنتز شده در شکل ۳ ارائه شده است. همان طور که در این تصاویر مشخص است، نانوذرات بدست آمده از یکنواختی خوبی در اندازه ذرات برخوردار بوده و این تصاویر ساختار متخلخل و لایه‌ای آلومینیوم را به خوبی نشان می‌دهد که باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده است.



شکل ۳- تصاویر FESEM برای نانوذرات آلومینا

شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز EDS را نشان می‌دهد، با توجه به آنالیز عنصری مربوط به نانوذرات آلومینا حضور عناصر Al و O را در نمونه سنتز شده تایید می‌کند. و درصد وزنی آلومینیوم $60/5\%$ و اکسیژن $39/5\%$ می‌باشد.



شکل ۴- نتایج حاصل از آنالیز EDS برای نانوذرات آلومینا

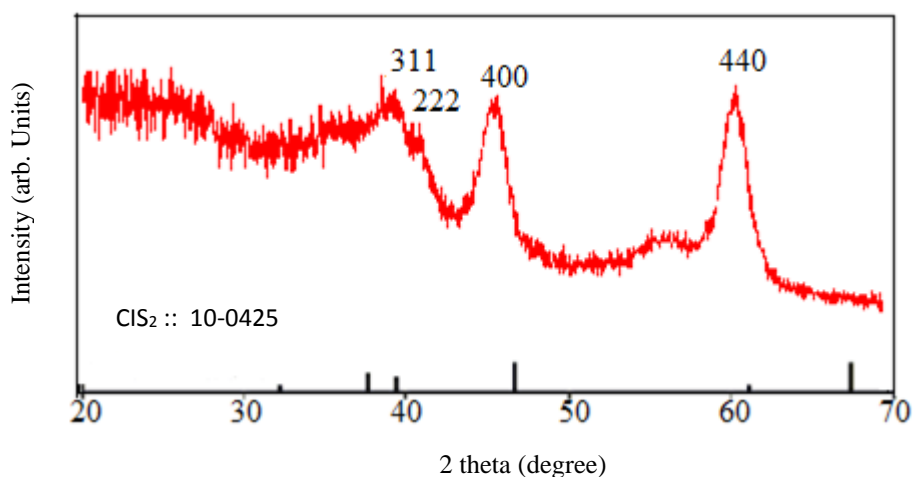
۳-۳- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات آلومینا سنتز شده در شکل ۵ ارائه شده است. پیک‌های نشان داده شده در الگو به عنوان ۳۱۱، ۲۲۲، ۴۰۰، ۴۴۰ مربوط به فاز مکعبی می‌باشد و وجود آلومینا را نشان می‌دهد این پیک‌ها مطابق با فایل پراش پودری استاندارد (JCPDS.10-0425)، است. به علاوه پیک‌ها به خوبی تیز هستند که این مسئله نشان می‌دهد پودر به دست آمده از درجه خلوص و بلورینگی بالایی برخوردار است و نمونه سنتز شده تک فاز بوده.

برای تعیین متوسط قطر ذرات بلورین آلومینا از معادله دبی-شرر استفاده شد. این معادله با استفاده از اطلاعات بدست آمده از آنالیز XRD، متوسط قطر ذرات بلوری را ارائه می‌دهد و عبارت است از:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$$

که در آن D متوسط قطر ذرات بلوری بر حسب نانومتر و λ طول موج اشعه ایکس به کار گرفته شده جهت انجام این آنالیز است. که در این تحقیق طول موج مزبور $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ انتخاب شد. θ زاویه پراش و β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک با بیشترین شدت است. با استفاده از این معادله متوسط قطر نانوذرات بلوری، ۲ نانومتر محاسبه شد.

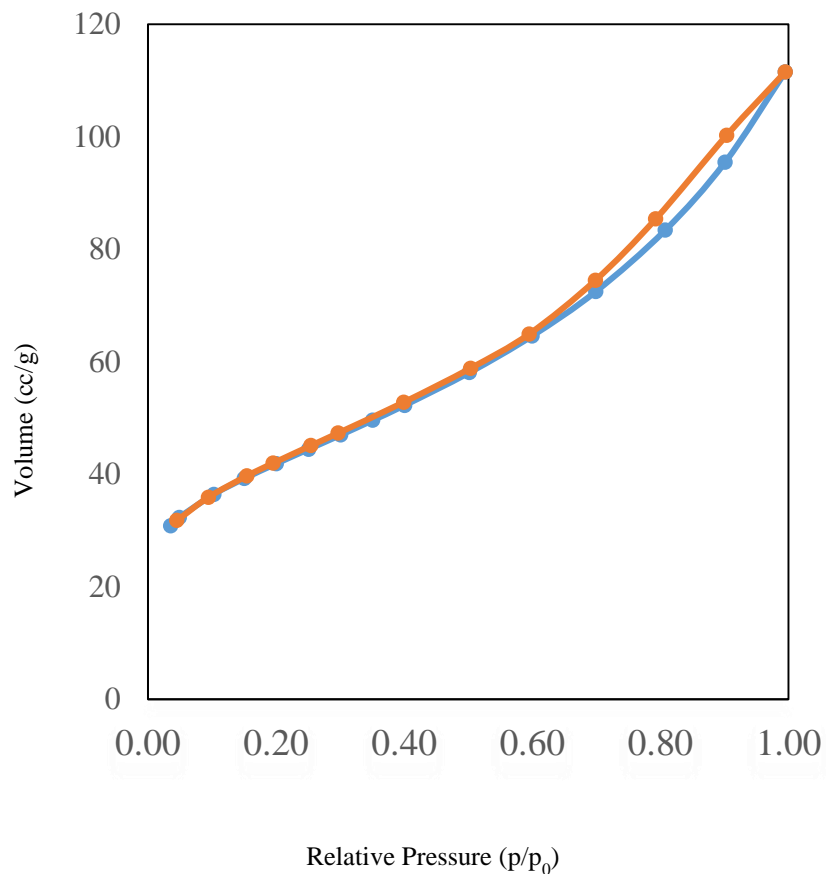


شکل ۵- الگوی XRD برای نانوذرات آلومینا

۳-۴- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن

شکل ۶ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفره را برای نانوذرات آلومینا نشان می‌دهد. نمودار جذب و واجذب نیتروژن بر اساس طبقه بندی آیوپاک از نوع IV است که افزایش شدید در مقدار جذب سطحی N_2 در فشار نسبی کم ($P/P_0 < 0.1$) و همچنین دیده شدن منحنی هیسترسیز در فشار بالا ($1/6 - 1$) نشان دهنده وجود مواد میکرو پوری و مزو پوری می‌باشد. ناحیه سطح موثر ماده (متر مربع بر گرم) برای نمونه سنتز شده، بر اساس مدل BET حساب شده. مساحت سطح ویژه برای نانوذرات آلومینا $145/84$ متر مربع بر گرم می‌باشد نتایج نشان می‌دهد که، آلومینا از مساحت سطح ویژه بسیار بالایی

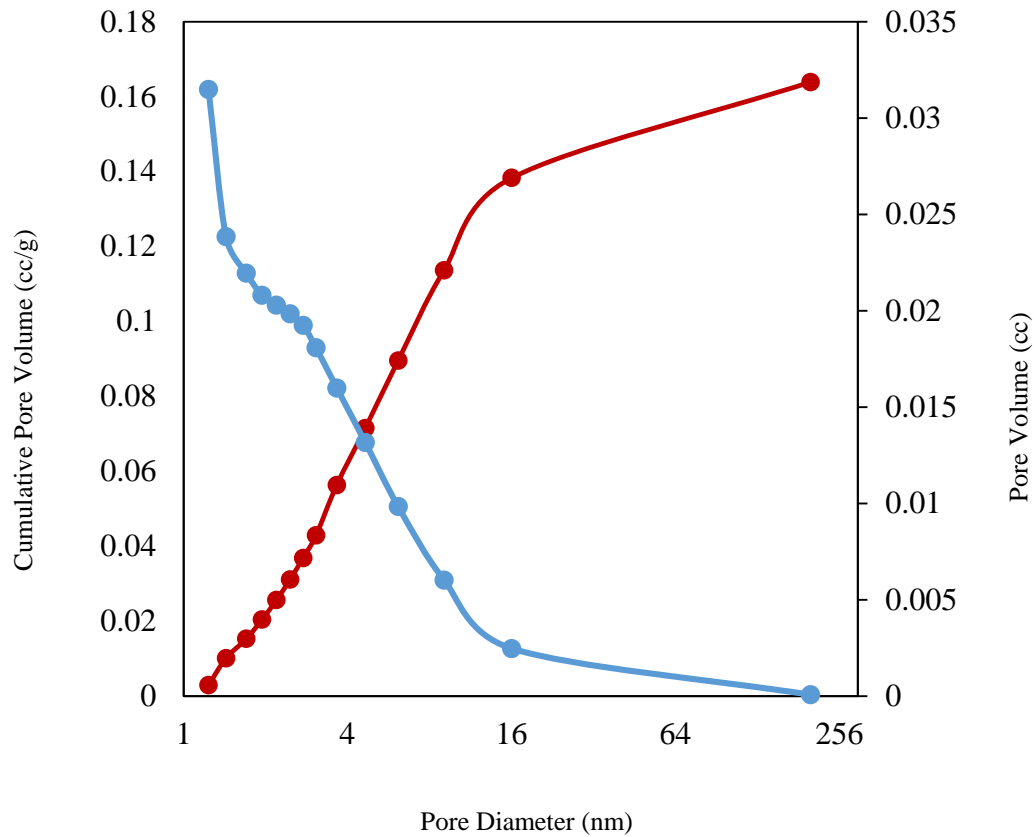
برخوردار است. شکل ۷ منحنی توزیع سایز حفره (محاسبه شده از ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن)، که با روش BJH بدست می‌آید را نشان می‌دهد. در جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز BJH آمده است.



شکل ۶- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن

جدول ۱. نتایج حاصل از آنالیز BJH

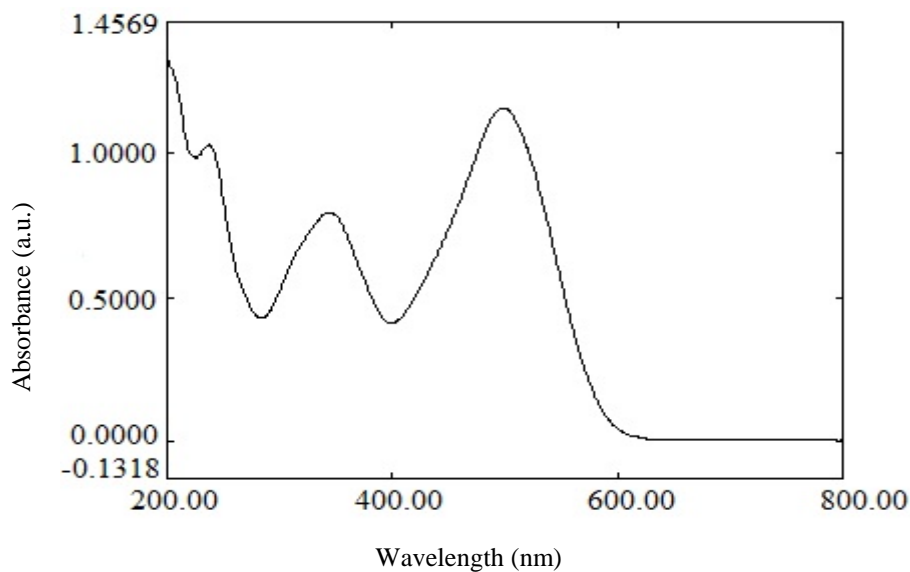
نمونه	سطح ویژه [m ² /g]	حجم ویژه حفرات [m ² /g]	اندازه حفرات (nm)
آلومینا	۱۴۳/۸۴۵	۰/۱۶۴	۱/۲۳۴



شکل ۷- منحنی توزیع اندازه حفرات

۳-۵- فعالیت فوتوکاتالیزوری

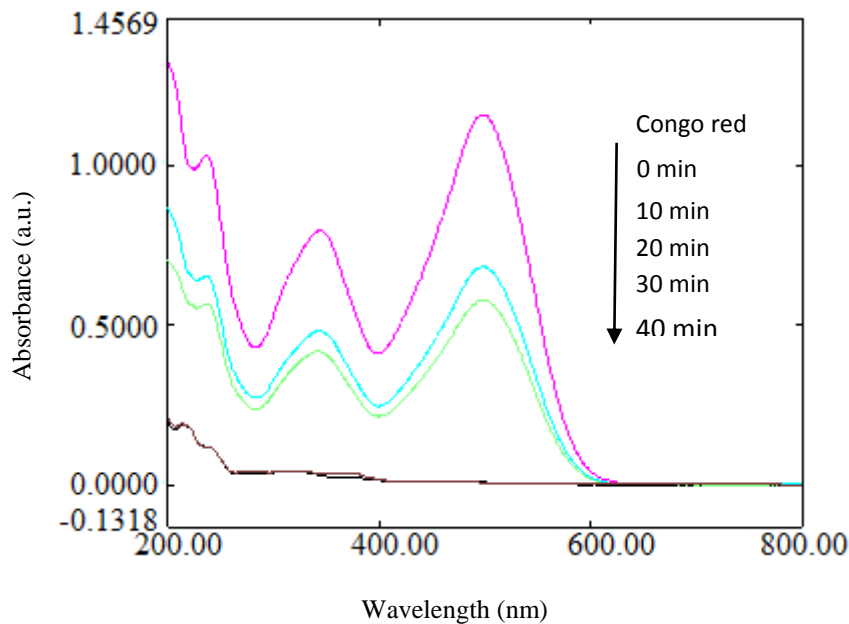
طیف جذبی محلول کنگورد با غلظت 30 mg L^{-1} ، در شکل ۸ آورده شده است. در زمان صفر دقیقه تابش دهی، ظهور طول موج ماکسیمم $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ که در ناحیه طیف مرئی قرار دارد مربوط به ساختار کروموفور در مجاورت عامل آزو است. طول موجهای ماکسیمم $344/50$ و $236/50$ نانومتر که در ناحیه طیف ماوراء بنفش قرار دارد مربوط به حلقه‌های بنزن و نفتالن است.



شکل ۸- طیف جذب UV-Vis کنگورد

۳-۶- نتایج بررسی زمان تابش دهی

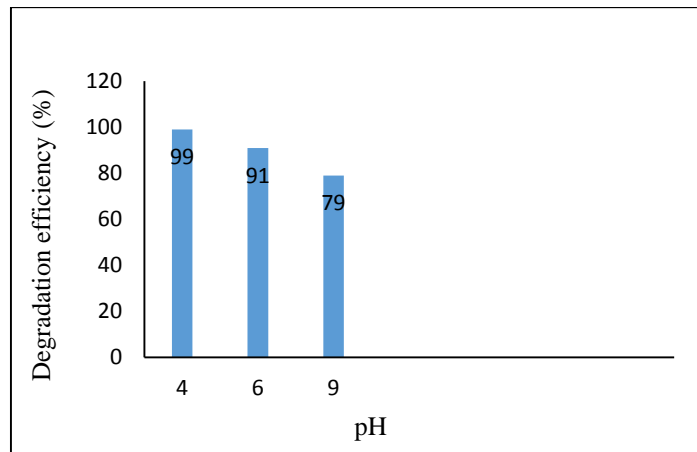
تغییرات طیف UV-Vis محلول 30 mg L^{-1} کنگورد با استفاده از نور مرئی و فوتوکاتالیست و با گذشت زمان تابش در فواصل زمانی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ دقیقه در شکل ۹ ارائه شده است. با افزایش زمان تابش دهی نور مرئی، مقدار جذب در طول موج ماکسیمم کاهش می یابد که به دلیل تخریب عامل کروموفور است. نتایج نشان می دهد که محلول کنگورد در حضور فوتوکاتالیست آلومینا و نور مرئی بعد از گذشت ۳۰ دقیقه حدود ۹۹٪ رنگ زدایی شده است.



شکل ۹- نمودار تغییرات طیف جذبی واکنش رنگ زدایی فوتوکاتالیستی محلول کنگورد تو سط فوتوکاتالیست آلومینا

۳-۷- نتایج بررسی اثر pH

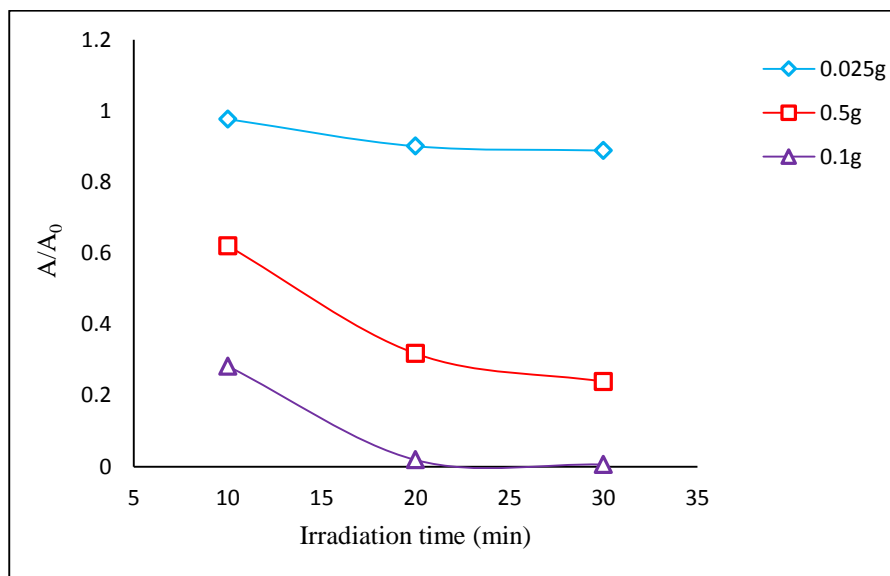
در این سری آزمایش، pH محلول کنگورد ۴، ۶، ۹ انتخاب شده است شکل ۱۰ نمودار در صد راندمان تخریب کنگورد در pH های مختلف تحت تابش نور مرئی را نشان می دهد. نتایج بر روی فوتوکاتالیست آلومینا نشان می دهد که رنگ زدایی فوتوکاتالیستی در $\text{pH}=4$ بیشترین مقدار و در $\text{pH}=9$ کمترین مقدار است. با کاهش pH از ۹ به ۴ میزان حذف آلاینده افزایش می یابد. برهم کنش الکترو استاتیک بین مولکول های حلال، بستر و رادیکال های بارداری که طی اکسیداسیون فوتولیز تشکیل شده به شدت pH محلول بستگی دارد. طبق نتایج بدست آمده بهترین تخریب و حذف رنگ در $\text{pH}=4$ حاصل شد. نانوذرات سنتز شده در این pH، از اندازه ریز و در عین حال از یکنواختی خوبی برخوردار بودند. در $\text{pH}=9$ به دلیل توده ای شدن ذرات میزان تخریب و حذف رنگ نسبت به pH های دیگر کاهش نشان می دهد.



شکل ۱۰- نمودار درصد راندمان تخریب کنگورد در pH های مختلف تحت تابش نور مرئی

۳-۸- نتایج بررسی مقدار فوتوکاتالیست

در این سری آزمایش‌ها، تخریب فوتوکاتالیستی کنگورد در $\text{pH}=4$ ، در حضور مقادیر ۰/۱، ۰/۵، ۰/۰۲۵، کاتالیست بررسی شد. شکل ۱۱ نمودار اثر مقدار فوتوکاتالیست بر روی تخریب فوتوکاتالیزوری کنگورد تحت تابش نور مرئی را نشان می‌دهد. نتایج بر روی فوتوکاتالیست آلومینا نشان می‌دهد وقتی مقدار فوتوکاتالیست به ۰/۱ گرم افزایش می‌یابد، فوتون‌های نوری باعث تخریب کنگورد به صورت کامل می‌شوند. بنابراین با افزایش میزان کاتالیست با سطح مطابق با سطح بهینه جذب نور، میزان تخریب افزایش می‌یابد. و بالاتر از این مقدار ذرات معلق کاتالیست، مانع عبور نور شده و باعث پراکندگی نور می‌شود.



شکل ۱۱- نمودار اثر مقدار فوتوکاتالیست بر روی تخریب فوتوکاتالیزوری کنگورد تحت تابش نور مرئی

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، نانوذرات اکسید فلزی آلومینا به روش شیمیایی تر سنتز شد. صحت ساختار سنتزی، توسط طیف نگارهای FT-IR، FESEM، EDS و XRD تایید شد. فعالیت فوتوکاتالیزوری، نانوذرات سنتزی بر روی رنگ کنگورد مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف شامل بررسی زمان تابش دهی، pH و مقدار فوتوکاتالیست بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتزی به منظور حذف رنگ کنگورد مورد بررسی قرار گرفت. واکنش های فوتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی صورت گرفت. بر طبق آزمایش های انجام شده، بهترین زمان تابش ۳۰ دقیقه بدست آمد. pH بهینه برای حذف رنگ کنگورد ۴ در نظر گرفته شد و مناسب ترین مقدار فوتوکاتالیست، ۰/۱ گرم بدست آمد.

۵- مراجع

- [1] A. Nezamzadeh-Ejhih, N. Moazzeni, *Journal of Industrial and Engineering*, **19** (2013) 1433.
- [2] M. Safari, M. Nikazar, M. Dadvar, *Journal of Industrial and Engineering*, **19** (2013) 1697.
- [3] A. Lopes, S. Martins, A. Morao, M. Magrinho, I. Goncalves, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22** (2004) 279.
- [4] M. M. Tauber, G. M. Gubit, A. Rehorek, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 4213.
- [5] M. Khadhraoui, H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra, B. Elleuch, *Journal of Hazardous Materials*, **161** (2009) 974.
- [6] G. K. Parshettia, A. A. Telkeb, D. C. Kalyanib, S. P. Govindwarb, *Journal of Hazardous Materials*, **176** (2010) 503.
- [7] C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes and Pigments*, **54** (2002) 47.
- [8] M. K. Purkait, A. Maitti, S. Das Gupta, S. De, *Journal of Hazard Mater*, **145** (2007) 287.
- [9] G. Crini, *Bioresour Technol*, **97** (2006) 1061.
- [10] M. R. Hffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chemical Reviews*, **95** (1995) 69.
- [11] X. L. Bai, N. Pan, X. P. Wang, H. Q. Wang, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **21** (2008) 81.
- [12] W. Wang, J. Bi, L. Wu, Z. Li, X. Wang, X. Fu, *Nano Technology*, **19** (2008) 502.
- [13] N. Daneshva, D. Salari, A. R. J. Khataee, *Journal of Photochemistry*, **162** (2004) 317.
- [14] N. Daneshva, N. Modirshahla, M. Behnejadi, *Journal of Hazardous Materials*, **143** (2007) 95.
- [15] N. Daneshva, M. H. Rasouli fard, A. R. Khataee, H. Hoesseinzadeh, *Journal of Hazardous Materials*, **143** (2007) 95.

- [16] S. Sharifat, H. Zolqarnain, A. Hamidi Fallahi, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2015) 103.
- [17] T. Poursaberi, H. Ghanbar Nejad, M. R. Shoja, M. Bahari Yamchlv, *Journal of Applied Chemistry*, **8** (2013) 9.
- [18] Z. Monsaf Khoshhesab, K. Gonbadi, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2014) 31.
- [19] B. Khodadadi, *Journal of Applied Chemistry*, **8** (2013) 61.
- [20] J. Miao, A. Xie, S. Li, F. Huang, J. Cao, Y. Shen, *Applied Surface Science*, **360** (2016) 594.
- [21] N. Guy, S. Cakar, M. Ozacar, *Journal of Colloid and Interface Science*, **466** (2016) 128.
- [22] S. Shukla, S. Chaudhary, A. Umar, G. R. Chaudhary, S. K. Mehta, *Chemical Engineering Journal*, **288** (2016) 423.
- [23] H. Xiao, F. Qu, A. Umar, X. Wu, *Materials Research Bulletin*, **74** (2016) 284.
- [24] A. Mayoufi, M. Faouzi Nsib, O. Ahmed, A. Houas, *Comptes Rendus Chimie*, **18** (2015) 875.
- [25] E. S. Aazam, *Journal of Alloys and Compounds*, **644** (2015) 1.
- [26] D. Ljubas, G. Smoljanic, H. Juretic, *Journal of Environmental Management*, **161** (2015) 83.
- [27] K. Vignesh, R. Priyanka, M. Rajarajan, A. Suganthi, *Materials Science and Engineering B*, **178** (2013) 149.
- [28] Y. Shavisi, S. Sharifnia, S. N. Hosseini, M. A. Khadivi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20** (2014) 278.
- [29] A. Amirsalari, S. Farjami Shayesteh, *Superlattices and Microstructures*, **82** (2015) 507.