

بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی جذب سطحی رنگ‌زای مالاکیت سبز با نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 - پوسته میگو

زهرة سعادتى* و لیدا اسدى

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، امیدیه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۹/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۰/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۱/۱۱

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 - پوسته میگو به عنوان جاذب سنتز شده است و توسط دستگاه‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی رومی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) مورد ارزیابی قرار گرفته است که نتایج نشان داده Fe^{3+} بر نانوذرات TiO_2 دپه شده و Fe/TiO_2 بر پوسته میگو نشانده شده است. جذب سطحی مالاکیت سبز با بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی، سینتیک، ایزوترم‌های جذب و پارامترهای ترمودینامیکی مورد مطالعه جامع قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی و ضرایب همبستگی، جذب سطحی رنگ‌زای مالاکیت سبز از سینتیک شبه مرتبه دوم و هم‌دمای فرندلیچ تبعیت کرده است. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی، حاکی از یک فرآیند جذب سطحی به صورت خود به خودی و گرماگیر است.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، Fe/TiO_2 ، پوسته میگو، ایزوترم جذب سطحی، سینتیک.

۱- مقدمه

آسیب می‌رسانند [۱]. در تعریف کلی موادی محلول که قابلیت رنگ کردن مواد دیگر را دارند، رنگ‌زا (Dye) گویند. مواد رنگ‌زا با ایجاد یک پیوستگی فیزیکی یا شیمیایی با ماده مورد نظر ترکیب می‌شوند. رنگ‌های نقاشی، رنگ‌های نقاشی ساختمانی، رنگ‌های مورد استفاده در رنگرزی و چاپ کالای نساجی و رنگ‌های آرایشگری همگی جزو مواد رنگ‌زا محسوب می‌شوند. رنگ‌زاهای دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. روناس، اسپرک،

تولید و اعمال رنگ‌ها انتشار بسیاری از مواد آلاینده محیط زیست را موجب می‌شود این آلاینده‌ها بطور کلی شامل حلال‌ها، پایه رنگ‌ها، رنگ دانه‌ها می‌باشند. اکثر مواد تشکیل دهنده رنگ‌ها تا حدی سمی و آلودگی‌زا هستند. همه رنگ‌ها بجز رنگ‌های پایه آبی قابل اشتعال می‌باشند. برخی کاملاً سمی بوده و بعضی فقط به موجودات زنده

* عهده‌دار مکاتبات: زهرة سعادتى

نشانی: خوزستان، امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه

تلفن: ۰۶۱۵۲۶۲۳۴۳۴، دورنگار: ۰۶۱۵۲۶۲۳۴۳۵، پست الکترونیکی: zohrehsaadati@gmail.com

دلیل ساده، معمول، راحت و کم هزینه بودن نسبت به سایر روش‌ها دارد [۵].

مواد نانوکامپوزیتی در سال‌های اخیر در علوم محض و مهندسی مورد بررسی و تحقیق زیادی قرار گرفته‌اند. نانوکامپوزیت‌ها شامل مواد چند فاز هستند که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در یک بعد اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر را داشته باشد. شایان ذکر است برای رسیدن به خواص بهتر در نانوکامپوزیت‌ها می‌بایست توزیع اندازه نانوذرات و پراکندگی آنها در فاز ماتریس کامپوزیت را کنترل نمود. علت این که نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌های متداول خواص ویژه و مطلوب‌تری را از خود نشان می‌دهند این است که نیروهای بین سطح مشترک تقویت کننده و زمینه در یک نانوکامپوزیت، به علت ابعاد نانومتری ذرات تقویت کننده، نسبت به اندازه این نیروها در یک کامپوزیت معمولی قوی‌تر می‌باشند. نانوکامپوزیت‌ها از دو قسمت اصلی زمینه (ماتریس) و تقویت کننده تشکیل شده است که این زمینه از لحاظ جنس پلیمری، فلزی و سرامیکی می‌باشد. جاذب‌های نانوکامپوزیتی بر پایه بیوجاذب‌های ارزان قیمت و دور ریز مثل پوسته میگو از نظر اقتصادی به صرفه است [۸،۹].

TiO₂ که فتوکاتالیست بسیار خوبی است، به دلیل پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن و قیمت مناسب، همواره مورد توجه محققین بوده است [۱۰-۱۲]. تخریب رنگ‌زاهای آلاینده‌ها با استفاده از TiO₂ به صورت گسترده انجام شده است، اما معمولاً جداسازی نانوذرات TiO₂ از آب تصفیه شده، مشکل است [۱۳،۱۴]. بنابراین به منظور بهبود خواص شیمیایی، فیزیکی و فتوکاتالیستی TiO₂، از مواد مختلفی از جمله کربن فعال [۱۵]، خاک رس [۱۶]، مواد مغناطیسی [۱۷] و گرافن [۱۸] برای نشان دادن روی TiO₂ و اصلاح سطح آن استفاده شده است. دوپه کردن کاتیون‌های فلزی مانند V، W، La، Fe، Cu، Mn، Ni و Cr حاکی از اصلاح خواص نوری و فتوالکتروشیمیایی TiO₂ است [۱۹-۲۵]. کاتیون فلزات واسطه‌ای مانند یون Fe³⁺ می‌تواند با کاهش نوترکیبی

برگ انگور عسگری، چغندر، پوست پیاز، زعفران، درخت توت، پوست انار، پوست گردو و غیره رنگ‌زاهای طبیعی هستند که از گیاهان گرفته شده‌اند که از آنها در رنگرزی استفاده می‌شود. اکثر مواد رنگ‌زای مورد استفاده مانند رنگ موی سر، رنگ‌های ساختمانی، رنگ‌های صنعتی، رنگ‌های هنری و غیره همگی مواد رنگ‌زای مصنوعی هستند. مواد رنگ‌زای مصنوعی را بطور کلی بر پایه خواص آنها و ساختمان شیمیایی مواد طبقه‌بندی می‌کنند [۲].

رنگ‌زای مالاکیت سبز (Green Malachite) با فرمول شیمیایی C₅₂H₅₄N₄O₁₂ با طول موج ماکزیمم ۶۱۷ نانومتر و دارای جرم مولکولی ۹۲۷ g.mol⁻¹ از مجموعه کانی‌هاست و از واژه یونانی مالآچه به معنای پتیرک که رنگ آن سبز است. مالاکیت سبز یکی از فرآورده‌های رنگی آنیلین است. این ماده به عنوان ترکیبی جهش‌زا و سرطان‌زا شناخته شده است. این ماده جامد بلورین در آب حل شده و ایجاد یک محلول سبز رنگ می‌کند. این ماده یک ضد عفونی کننده بسیار موثر جهت درمان عفونت‌های قارچی و انگلی در ماهیان کاربرد دارد.

مالاکیت سبز بر خلاف محاسن و کاربرد زیاد آن در بهبود آلودگی‌ها برای سلامتی انسان به طور مستقیم و غیرمستقیم مخاطره‌آمیز است و همچنین این ماده شیمیایی باعث تحریکات تنفس به علت مسمومیت آن حالت تراوتونیک و ایجاد سرطان‌زایی در انسان دارد. متأسفانه این ماده شیمیایی با وجود بکارگیری آن برای ماهیان خوردنی به مدت ۲۰ سال است که در کشورهای خارجی ممنوع شده، ولی در ایران در سطح استخرهای پرورش ماهی و سالن‌های تکثیر ماهیانی که مورد تغذیه انسان قرار می‌گیرد عملاً بکار گرفته می‌شود [۳،۴].

برخی از روش‌های عملیاتی برای حذف آلاینده‌ها از پساب صنایع شامل رسوب‌گیری، تبادل یون، فیلتراسیون، تفکیک غشایی و جذب سطحی است [۵-۷]. در میان این روش‌ها جذب سطحی موثرترین روش برای حذف یون‌های فلزی محلول در پساب‌هاست. جذب سطحی بیشترین کاربرد را به

۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت

یک گرم پوسته میگو را در بشر ریخته و ۱۰ میلی لیتر تیتانیم تترا بوتوکسید ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) اضافه شده است. در یک بشر دیگر ۲۴/۸ میلی لیتر اتانول خالص ریخته شده و ۰/۴ میلی لیتر اسید کلریدریک به آن اضافه شده است، سپس قطره قطره محتویات این بشر به ظرف محتوی میگو اضافه گردیده است. در بشر دیگری، ۵/۲۴ میلی لیتر آب بدون یون به همراه ۰/۴ میلی لیتر اسید کلریدریک اضافه شده و سپس قطره قطره به محلول پوسته میگو، تحت همزن مغناطیسی افزوده شده است تا ژل سفت زرد رنگی ایجاد شود (محلول A). ۲/۲۵۱ گرم اسید اگزالیک در ۵۰ میلی لیتر اتانول تحت همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت حل شده است (محلول B). ۰/۸۳۷ گرم از نیترات فریک در ۲۰ میلی لیتر اتانول تحت اولتراسونیک حل شده است (محلول C). سپس محلول C به محلول A، در حال همزدن تحت اولتراسونیک اضافه شده است. محلول B تحت همزن مغناطیسی به آرامی به محلول قبلی افزوده شده تا یک ژل تشکیل شود. pH در این مرحله کنترل می شود تا در محدوده ۳-۵ باشد. محلول نهایی به مدت ۳ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شده است. ژل حاصل با دمای 80°C در آون خلا به مدت ۵ ساعت خشک شده و بعد در دماهای 150°C ، 200°C و 300°C به مدت یک ساعت کلسینه شده و سپس از آنها طیف FTIR گرفته شده است [۲۹].

۲-۳- پارامترهای موثر بر جذب سطحی مالاکیت سبز بر Fe/TiO_2 -پوسته میگو

۲-۳-۱- بررسی و بهینه کردن pH

۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت سبز با غلظت ۶ ppm را در pHهای متفاوت به ۰/۱ گرم جاذب Fe/TiO_2 -پوسته میگو افزوده و در مدت زمان ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و پس از صاف کردن محلول ها و سانتریفیوژ، جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. از نتایج حاصل مشاهده شد

بارهای حامل نورزایشی (Photogenerated)، باعث بهبود خواص TiO_2 شود [۲۶]. همچنین نشان داده شده است که Fe^{3+} دوپه شده بر نانوذرات TiO_2 سبب کاهش ذرات و در نتیجه افزایش سطح $\text{Fe}-\text{TiO}_2$ نسبت به TiO_2 دوپه نشده، می گردد [۲۷].

هدف از این مطالعه بررسی حذف رنگ زای مالاکیت سبز از محلول آبی توسط نانو کامپوزیت سنتز شده با پایه دور ریز و ارزان قیمت پوسته میگو، مطالعه اثر و غلظت اولیه مالاکیت سبز، pH و پارامترهای مختلف مانند زمان تماس بر فرآیند جذب و پیدا کردن ایزوترم مناسب و درجه سینتیک فرآیند جذب برای مالاکیت سبز است.

۲- فعالیت های تجربی

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت سیگما تهیه شده اند. با استفاده از معادله ۱ می توان بازده حذف یا درصد حذف را محاسبه نمود:

$$\% \text{Removal} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

همچنین مقدار فلز جذب شده روی جاذب را می توان با استفاده از معادله ۲ محاسبه نمود.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

در روابط فوق C_0 غلظت اولیه محلول شامل یون های فلز سنگین بر حسب ppm، C_e غلظت تعادلی محلول شامل یون های فلز سنگین بر حسب ppm و V حجم محلول بر حسب لیتر و m مقدار جاذب بر حسب گرم است [۲۸].

۲-۱- آماده سازی پوسته میگو

پوسته های میگو بعد از چند بار شستشوی اولیه، خشک شده و پس از اسیدشویی مجدد با آب مقطر شستشو داده شده و در آون در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

گرفت، با این تفاوت که در حین سنتز از محلول سطح فعالی استفاده نشد.

۲-۳-۴- بررسی و بهینه کردن اثر زمان تماس
۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت سبز با غلظت ۶ ppm و pH=۱۰ را به ۰/۱۵ گرم از جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو افزوده و در دمای ۲۹۸ کلوین و زمان‌های متفاوت بر حسب دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و پس از صاف کردن محلول‌ها و سانتریفیوژ، جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف رنگ مالاکیت سبز توسط جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو در مدت زمان ۹۰ دقیقه صورت گرفته است.

۲-۳-۵- بررسی اثر غلظت
۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت سبز با غلظت‌های متفاوت در pH=۱۰ را به ۰/۱۵ گرم از جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو افزوده و در دمای ۳۲۳ درجه کلوین و در مدت زمان ۹۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و پس از صاف کردن محلول‌ها و سانتریفیوژ، جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت درصد حذف کاهش یافته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج بهینه کردن پارامترهای موثر بر جذب سطحی
pH محلول یکی از عوامل مهم در مطالعه جذب سطحی است. محلول‌های اسیدی و بازی می‌توانند بر ترکیب و خواص سطح جاذب تاثیر گذارند [۳۰]. نتایج حذف رنگ مالاکیت سبز توسط جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو بیانگر این است که در pH=۱۰ بیشترین حذف صورت می‌گیرد. در pH‌های پایین مقادیر H₃O⁺ با مولکول‌های رنگ‌زای

بیشترین درصد حذف رنگ با استفاده از جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو در pH=۱۰ است. در pH ۲ و ۱۲، قبل از اضافه نمودن جاذب، محلول کاملاً بی‌رنگ می‌شد و به همین دلیل نتایج آن حذف شده است. در نتیجه pH=۱۰ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

۲-۳-۲- بررسی و بهینه کردن مقدار جاذب
۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاکیت سبز با غلظت ۶ ppm و pH=۱۰ را به مقدارهای متفاوت از جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو بر حسب گرم افزوده و در دمای محیط و در مدت زمان ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و پس از صاف کردن محلول‌ها و سانتریفیوژ، جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد حذف رنگ مالاکیت سبز با مقدار ۰/۱۵ گرم از جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو اتفاق افتاده است.

۲-۳-۳- بررسی و بهینه کردن دما
پلیمریزاسیون ادمایسلی پارچه پنبه‌ای با استفاده از محلول آبی سطح فعال سدیم دودسیل سولفات (در غلظت ۸ میلی مولار) انجام گردید. از غلظت ۰/۱ مولار پیروکسولون و نسبت آغازگر:مونومر برابر با ۱:۱/۲۵ استفاده شد. ابتدا جهت شکل‌گیری ادمایسل‌ها روی سطح پارچه، نمونه‌ها داخل محلول سطح فعال به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۲۵ °C قرار گرفتند.

سپس مونومر پیروکسولون به محلول افزوده شد و دمای محلول به ۵ °C کاهش یافت و به مدت ۳۰ دقیقه به محلول زمان داده شد تا مونومرها در داخل ادمایسل‌ها قرار گیرند. سپس با افزودن آغازگر، فرآیند پلیمریزاسیون آغاز شد و به مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۵ °C ادامه یافت. سپس پارچه‌ها دو مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شده و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در داخل دسیکاتور قرار گرفتند. علاوه بر این نمونه شاهد تحت شرایط مشابه مورد پلیمریزاسیون قرار

افزایش برهمکنش‌های بین جاذب و جذب شونده و یا ایجاد محل‌های فعال جدید روی جاذب باشد [۳۸-۳۶]. نتایج همچنین نشان می‌دهد عمده جذب مالاکیت سبز در غلظت‌های پایین اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت، جذب کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، مکان‌های موجود روی سطح جاذب کمتر می‌شود [۳۳]. همچنین محدودیت ابعاد حفره‌های جاذب باعث کاهش میزان جذب شده و در نتیجه درصد حذف رنگ‌زا نیز کاهش می‌یابد [۳۸].

۲-۳- بررسی نتایج بهینه کردن پارامترهای موثر بر جذب سطحی

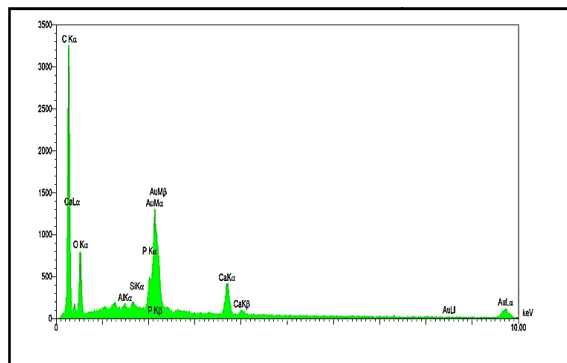
۳-۲-۱- طیف FTIR پوسته میگو

برای بررسی شیمیایی پوسته میگو طیف FTIR آن گرفته شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف عبوری ناحیه 3447 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H و NH_2 مولکول‌های کتین و کیتوسان موجود در میگو است و پیک‌های ناحیه 1657 cm^{-1} و 1557 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل $\text{C}=\text{O}$ متصل به آمید I و گروه آمید است که حاکی از گروه‌های آمینو استیل کتین موجود در میگو است. پیک ناحیه 2932 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH- است. پیک‌های نواحی ۱۱۵۷، ۱۰۷۳ و 1026 cm^{-1} را می‌توان به کشش نامتقارن C-O-C نسبت داد [۳۹].

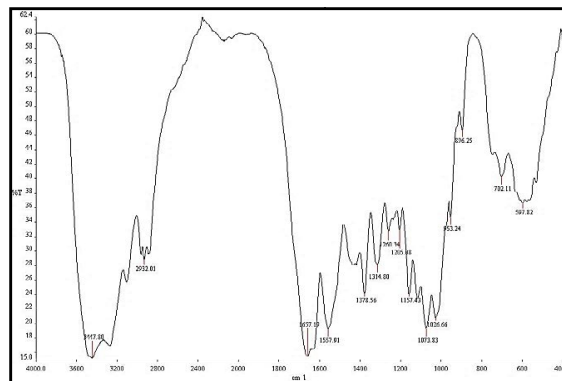
۳-۲-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عنصری EDX پوسته میگو

برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پوسته میگو تصویر SEM گرفته شده است (شکل ۲). آنالیز عنصری پوسته میگو نیز در شکل ۳ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که علاوه بر ترکیبات کیتوسان و کیتین، پوسته میگو متشکل از ترکیبات معدنی حاوی Al، Si، Ca و P است.

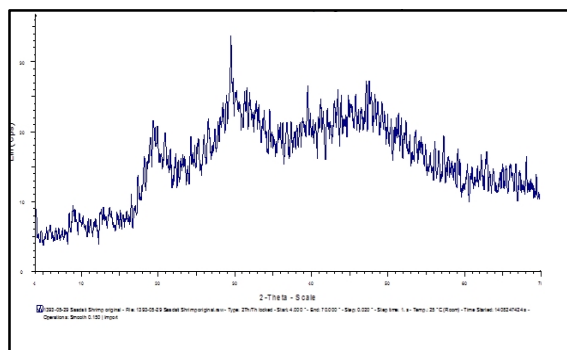
مالاکیت سبز برای جذب در جایگاه‌های جذب رقابت نموده و با اشغال این جایگاه‌ها باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب می‌شوند و در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد [۳۱]. در بررسی تغییر مقدار جاذب، نتایج نشانگر آن است که بیشترین درصد حذف رنگ مالاکیت سبز توسط جاذب Fe/TiO_2 -پوسته میگو با مقدار ۰/۱۵ گرم از جاذب اتفاق افتاده است. واضح است که با افزایش مقدار جاذب، محل‌های در دسترس برای برهمکنش جاذب-حلال شونده افزایش یافته و در نتیجه درصد جذب افزایش می‌یابد. ولی مقدار فلز جذب شده به واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب (q_e) کاهش می‌یابد. ممکن است کاهش ظرفیت جذب، دو دلیل داشته باشد. یکی افزایش مقدار جاذب در حجم و غلظت ثابت محلول باعث اشباع شدن محل‌های جذب سطحی در طول فرآیند جذب خواهد شد [۳۴-۳۲] و دیگری کاهش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل برهمکنش ذرات، مثلاً تجمع ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب باشد [۳۴]. نتایج به دست آمده از مدت زمان‌های مختلف تماس بین جاذب نانو کامپوزیت و محلول رنگ‌زای مالاکیت سبز، نشان داد که بیشترین درصد حذف توسط جاذب نانو کامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه صورت گرفته است. عملیات جذب بطور کلی در دو مرحله انجام می‌شود، مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب است و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در حالت اول به سبب این که بیشتر محل‌های جاذب خالی است، جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی محل‌های جاذب، نفوذ کاتیون رنگ‌زا از بین کاتیون‌های جذب شده و اتصال به محل‌های خالی باعث کندتر شدن فرآیند جذب می‌شود [۳۵]. نتایج بررسی جذب با تغییرات دما، حاکی از افزایش جذب با افزایش دماست. این نتیجه نشانگر گرماگیر بودن فرآیند است. همچنین این نتیجه می‌تواند ناشی از افزایش تحرک مولکول‌های مالاکیت سبز در اثر افزایش دما،



شکل ۳: آنالیز عنصری پوسته میگو.



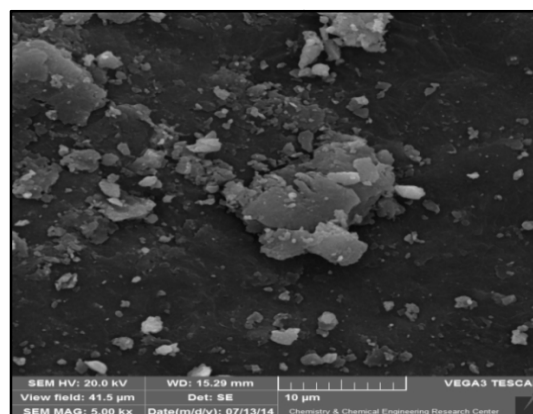
شکل ۱: طیف FTIR پوسته میگو.



شکل ۴: طیف XRD پوسته میگو.

۳-۲-۳- طیف XRD پوسته میگو

در شکل ۴، طیف XRD میگو نشان داده شده است. پیک‌های پراش نسبتاً پهن در $2\theta = 10^\circ$ و $2\theta = 20^\circ$ مربوط به ساختارهای شبه کریستالی کیتوسان است [۴۰، ۴۱].



شکل ۲: تصویر SEM پوسته میگو.

دماهای ۲۰۰، ۲۵۰ و 300°C به مدت یک ساعت کلسینه شده و دمای 150°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شده است. دمای بهینه 200°C است. زیرا اکثر پیک‌های شاخص میگو باقیمانده است (شکل ۵). پیک جدید حوالی 530 cm^{-1} می‌تواند بیانگر فرکانس کششی Zn-O باشد. پیک‌های ضعیف زیر 900 cm^{-1} می‌تواند مربوط به رادیکال‌های فلز-اکسیژن- ترکیب آلی باشد (Ti-O-Ti ، Ti-O و Ti-O-Bu^n) [۴۲، ۴۳].

۳-۳-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و

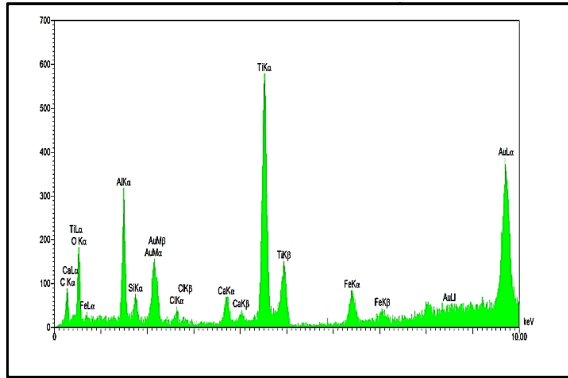
آنالیز عنصری EDX نانو کامپوزیت

برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات نانو کامپوزیت، تصویر SEM گرفته شده است (شکل ۶). آنالیز عنصری EDX نانو کامپوزیت نیز در شکل ۷ آورده شده است. داده‌های آنالیز عنصری نشان می‌دهد که عناصر عمده در نانو کامپوزیت شامل O و Ti است.

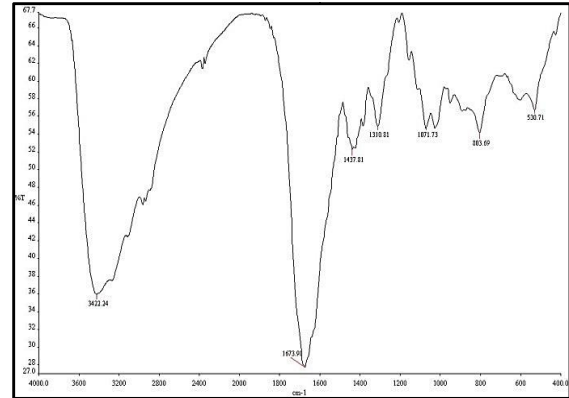
۳-۳-۳- مشخصات نانو کامپوزیت

۳-۳-۱- طیف FTIR نانو کامپوزیت

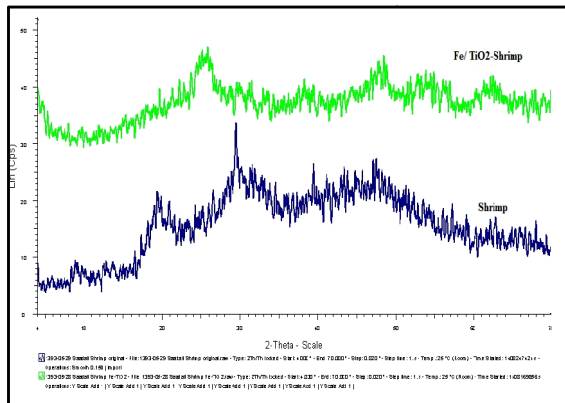
با توجه به این که پایه این نانو کامپوزیت پوسته میگو و یک بیوجاذب است، دمای بالای مورد نیاز برای کلسینه شدن نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 -پوسته میگو باید تعدیل شود. به همین دلیل کلسینه شدن در چندین دما انجام شده و طیف FTIR آنها مورد بررسی قرار گرفته شده است. دماهای ۲۰۰، ۲۵۰ و 300°C به مدت یک ساعت کلسینه شده و دمای FTIR آنها مورد بررسی قرار گرفته شده است.



شکل ۷: نتایج آنالیز عنصری نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 - پوسته میگو.

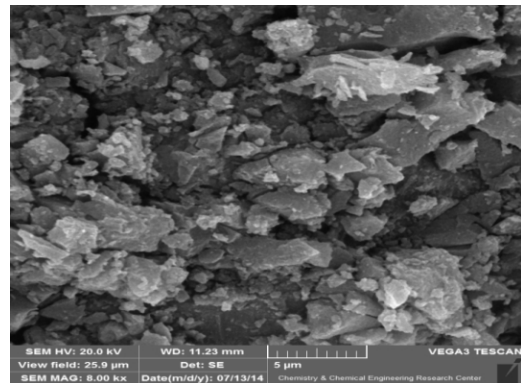


شکل ۵: FTIR Fe/TiO_2 - پوسته میگو کلسینه شده در 200°C .



شکل ۸: XRD نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 - پوسته میگو و پوسته میگو.

مقدار کمتر Fe در مقایسه با Ti می تواند حاکی از نشانده شدن موثر Fe باشد. طبق نتایج فسفر P پوسته میگو بعد از کلسینه شدن حذف شده است ولی مقداری کلر به واسطه افزودن کلریدریک اسید در نانو کامپوزیت باقی مانده است. عدم وجود بقیه عناصر در آنالیز عنصری تاییدی بر خلوص نانو کامپوزیت است. از طرفی محاسبات درصد اتمی $\frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{Ti}} + n_{\text{Fe}}}$ آنالیز عنصری با مقادیر تجربی مورد استفاده در سنتز نانو کامپوزیت مطابقت دارد [۴۴].



شکل ۶: تصویر SEM نانو کامپوزیت Fe/TiO_2 - پوسته میگو.

۳-۴- بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت

در منحنی‌های جذبی ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شونده توسط جاذب و مقدار باقی مانده در محلول توصیف می‌شود. با استفاده از داده‌های جذبی حاصل می‌توان ارتباطات و اطلاعاتی راجع به مکانیسم، ویژگی‌های سطحی و تمایل جاذب به جذب شونده به دست آورد. ایزوترم‌های جذبی برای فهمیدن نوع برهمکنش جاذب و جذب شونده به ویژه برای حذف ترکیبات آلی کاربرد زیادی دارد. پس از اعمال نمودارهای جذبی مختلف با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آنها می‌توان به نوع معادله حاکم بر جذب پی برد و اطلاعات مربوط به فرآیند جذب از قبیل ثابت مربوطه و ظرفیت فاز جاذب برای جذب آنالیت را اندازه‌گیری کرد. با در نظر گرفتن ضریب همبستگی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کدام

۳-۳-۳- طیف XRD نانو کامپوزیت

با بررسی شکل‌های ۳ تا ۸ و مقایسه طیف پراش XRD نانو کامپوزیت با طیف پراش میگو، عدم تشکیل ساختار کریستالی Fe/TiO_2 بر میگو مشهود است و پیک‌های پهن و غیرشارپ حاکی از تشکیل ساختار آمورف است.

جدول ۲: مقدار R_L برای غلظت‌های مختلف از محلول رنگ‌زای مالاکیت سبز روی ۰/۱۵ گرم نانوکامپوزیت ۱ در مدت زمان ۹۰ دقیقه، $pH=10$ و دمای 323 K .

R_L	$C_0 (\text{mg.L}^{-1})$
۰/۵۶۹	۲
۰/۴۶۹	۳
۰/۳۹۸	۴
۰/۳۰۶	۶
۰/۲۴۸	۸
۰/۲۲۷	۹
۰/۲۰۹	۱۰

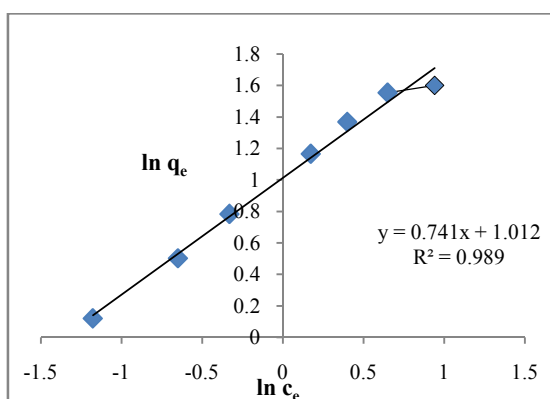
۳-۴-۲- بررسی هم‌دمای فرندلیچ

در نمودار هم‌دمای جذب سطحی برای غلظت‌های ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ ppm از محلول رنگ‌زای مالاکیت سبز در دمای ۲۹۸ کلوین و با توجه به معادله ۵ و معادله خط به دست آمده، می‌توان ثابت‌های فرندلیچ را محاسبه کرد (شکل ۱۰). از آنجائیکه مقدار فاکتور ناهماهنگی (n) بزرگ‌تر از یک است پس نشان دهنده فیزیکی بودن جذب است.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

جدول ۳: پارامترهای مدل ایزوترمی فرندلیچ جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

n_F	$K_F (\text{mg.g}^{-1})$	R^2
۱/۳۵	۲/۵۷	۰/۹۸۹



شکل ۱۰: هم‌دمای جذب سطحی فرندلیچ برای غلظت‌های مختلف از رنگ‌زای مالاکیت سبز روی ۰/۱۵ گرم نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه، $pH=10$ و دمای 323 K .

نوع منحنی جذبی انطباق بیشتری با داده‌های تجربی فرآیند جذب دارد.

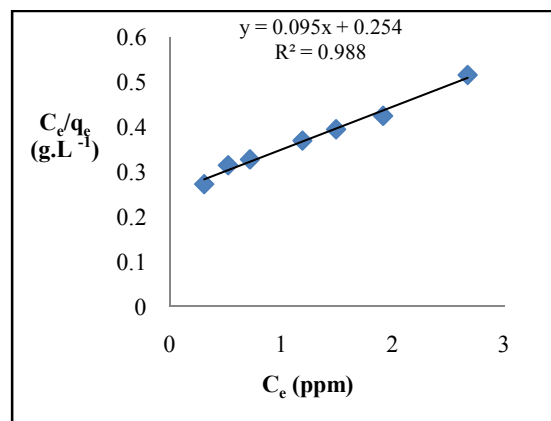
۳-۴-۱- بررسی هم‌دمای لانگمویر

هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر برای غلظت‌های ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ ppm از محلول رنگ‌زای مالاکیت سبز در دمای ۲۹۸ کلوین و با توجه به معادله ۳ و معادله خط به دست آمده، می‌توان ثابت‌های لانگمویر را محاسبه کرد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ماکزیم ظرفیت جذب نانوکامپوزیت، $10/46$ میلی‌گرم بر گرم است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

نتایج مربوط به R_L بر اساس رابطه ۴، در جدول ۲، مطلوب بودن جذب رنگ‌زای مالاکیت سبز (مقادیر بین صفر تا یک)، توسط نانوکامپوزیت را نشان داده است.

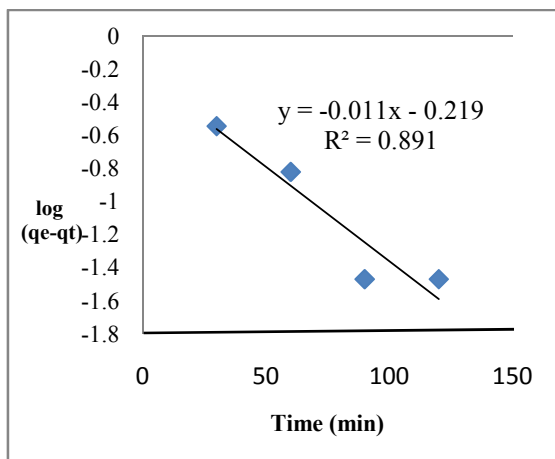
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$



شکل ۹: هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر برای جذب سطحی رنگ‌زای مالاکیت سبز بر ۰/۱۵ گرم نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه، $pH=10$ و دمای 323 K .

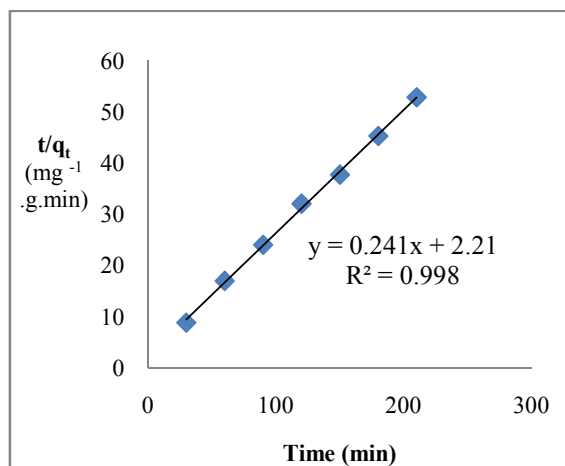
جدول ۱: پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	R^2
۱۰/۴۶	۰/۳۷۸	۰/۹۸۸۳



شکل ۱۱: سینتیک شبه مرتبه اول جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

که در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل بر حسب $mg.g^{-1}$ ، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب $mg.g^{-1}$ و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب $(g.mg.min^{-1})$ است. با رسم منحنی خطی t/q_t بر حسب t و با استفاده از شیب و عرض از مبدا می توان پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم را استخراج کرد [۴۷].



شکل ۱۲: سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

جدول ۴: پارامترهای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

q_e (exp) ($mg.g^{-1}$)	q_e (cal) ($mg.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2
۳/۹۷	۰/۶۰۳	۰/۰۲۶	۰/۸۹۱۷

۳-۵- سینتیک جذب سطحی

تلاش محققین بر این است که جاذب های ارزان و با قابلیت تهیه آسان طراحی شود تا بتوان به طور کارا و با دقت بالا در حداقل مدت زمان ممکن فرآیند جذب را انجام داد. بدین منظور انجام مطالعات سینتیکی لازم و ضروری است. بنابراین آزمایشاتی برای حذف رنگ زای مالاکیت سبز در غلظت ۶ میلی گرم بر لیتر در شرایط بهینه همه متغیرها انجام گردید و مدل های سینتیکی مختلف بر داده های تجربی اعمال گردید که از آنها در جهت بررسی سرعت فرآیند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده شد.

۳-۵-۱- بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله سرعت لاگر گرنیکی از گسترده ترین معادلات سرعت برای توصیف جذب سطحی ماده جذب شده از فاز مایع می باشد [۴۵]. فرم خطی معادله شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۶ می باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (6)$$

که در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل بر حسب $g.g^{-1}$ ، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب $g.g^{-1}$ و K_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب min^{-1} است. با رسم منحنی خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t و با استفاده از شیب و عرض از مبدا می توان پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول را استخراج کرد [۴۶].

۳-۵-۲- بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

با استفاده از داده های جدول ۴ و رسم منحنی خطی t/q_t بر حسب زمان و به دست آوردن معادله سینتیک شبه مرتبه دوم در سال ۱۹۹۹ توسط هو (Ho) بیان شد. فرم خطی این معادله به صورت رابطه ۷ می باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

جدول ۵: پارامترهای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (cal) (mg g ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
۳/۹۷	۴/۱۵	۰/۰۲۶	۰/۹۹۸۸

۳-۶- محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما می‌توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد از روی بررسی تاثیرات دما، می‌توان دمای بهینه و لازم را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازیابی به دست آورده و سپس ثابت‌های جذب و ثابت‌های تعادل را از روی شیب منحنی‌ها محاسبه کرد. همچنین می‌توان دریافت که جذب فیزیکی بر بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می‌گیرد. هر چه یک فرآیند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است. اگر در یک بررسی ترمودینامیکی مقدار ΔG° واکنش منفی باشد بیانگر این است که واکنش جذب خود به خودی است. همچنین مقدار ΔH° بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب شونده است. از روی ΔS° می‌توان به افزایش یا کاهش آنتروپی پی برد. به منظور بررسی اثر دما و جذب رنگ مالاکیت سبز بر نانوکامپوزیت، ثابت تعادل ترمودینامیکی در دماهای مختلف از رابطه ۸ محاسبه می‌شود [۴۸].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

متغیرهای ترمودینامیکی یعنی آنتالپی جذب ΔH°_{ads} با استفاده از معادله وانت-هوف و همچنین با استفاده از شیب منحنی $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ محاسبه شد.

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_c \quad (9)$$

T بر حسب کلورین و مقدار ΔH°_{ads} بر حسب J.mol⁻¹ و R ثابت گازها بر حسب J.mol⁻¹.K⁻¹ است [۴۹].

آنتالپی استاندارد جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت Fe/TiO₂-پوسته میگو (شکل ۱۳) برای بررسی سینتیک جذب در شرایط (غلظت ۶ mg/L، pH=۱۰، مقدار جاذب ۰/۱۵ g، دما ۲۹۸ K، زمان تماس ۹۰ دقیقه و ۳۰۰ rpm) برابر با $\Delta H^\circ_{ads} = ۳۶/۹$ kJmol⁻¹ است.

مثبت بودن مقدار ΔH°_{ads} نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقدار کم ΔH°_{ads} حاکی از برهمکنش‌های ضعیف میان گونه‌های جذب شونده و جاذب است که نشان دهنده جذب فیزیکی است.

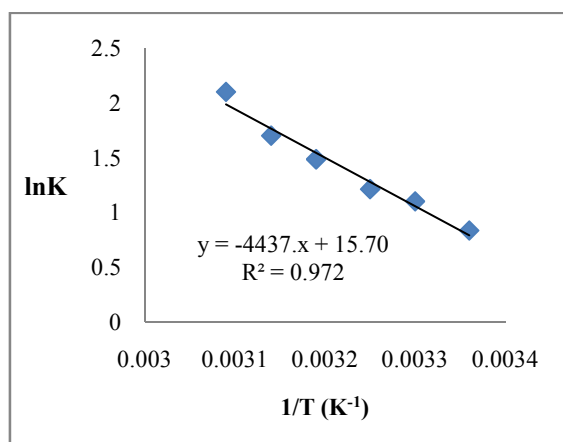
متغیر ترمودینامیکی دیگر، یعنی انرژی آزاد گیبس ΔG°_{ads} را می‌توان با استفاده از معادله ۱۰ در دماهای مختلف محاسبه کرد.

$$\ln K_c = \left(\frac{-\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \right) + D \quad (10)$$

آنتروپی استاندارد جذب سطحی نیز از معادله ۱۱ محاسبه می‌شود [۵۰].

$$\Delta S^\circ_{ads} = \left(\frac{\Delta H^\circ_{ads} - \Delta G^\circ_{ads}}{T} \right) \quad (11)$$

تابعیت ΔS° به دما کم است. مقدار منفی آن نشانه کاهش آنتروپی همراه با جذب سطحی است، زیرا با انجام فرآیند جذب سطحی تعداد درجات آزادی کاهش می‌یابد [۵۱].



شکل ۱۳: منحنی $\ln K_c$ بر حسب $1/T$.

رنگ‌زای مالاکیت سبز با جاذب Fe/TiO₂-پوسته میگو در pH=۱۰ است، می‌توان نتیجه گرفت با افزایش pH و منفی شدن سطح TiO₂ جذب سطحی رنگ‌زای کاتیونی مالاکیت سبز به دلیل جاذبه‌های الکترواستاتیکی افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به مقادیر ΔG°_{ads} (کمتر از ۲۰ kJ.mol⁻¹) و ΔH°_{ads} (کمتر از ۴۰ kJ.mol⁻¹)، می‌توان تخمین زد که جذب سطحی مالاکیت سبز روی جاذب نانو کامپوزیت Fe/TiO₂-پوسته میگو، از نوع جذب سطحی فیزیکی است.

۴- نتیجه گیری

جذب سطحی مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت Fe/TiO₂-پوسته میگو در شرایط بهینه ۰/۱۵ g جاذب، زمان ۹۰ دقیقه، pH=۱۰، غلظت ۶ mg/L، دمای ۲۹۸ K و دور ثابت ۳۰۰ rpm بیشترین درصد جذب مالاکیت سبز را نشان داد که در حدود ۹۲٪ است. بررسی هم‌دمای جاذب سطحی برتری مدل فرندلیچ را با داشتن ماکزیمم رگرسیون (۰/۹۸۹) نسبت به سایر مدل‌ها نشان داد. همچنین با توجه به ضرایب همبستگی داده‌های آزمایش از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. مقادیر فاکتور جداسازی در غلظت‌های متفاوت اولیه، مطلوب بودن فرآیند را نشان داد و فاکتور ناهماهنگی (n_F) با مقدار ۱/۳۵ فیزیکی بودن فرآیند جذب را نشان داد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب به صورت خود به خودی، گرماگیر و برگشت پذیر است.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد

جدول ۶: مقادیر ΔG° جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت Fe/TiO₂-پوسته میگو در دماهای متفاوت.

ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ln Kc	Kc	T (K)
-۲/۰۶۴	۰/۸۳۳	۲/۳۰	۲۹۸
-۲/۷۷	۱/۰۹۹	۳/۰۰	۳۰۳
-۳/۱۰	۱/۲۱۱	۳/۳۶	۳۰۸
-۳/۸۶	۱/۴۸۴	۴/۴۱	۳۱۳
-۴/۴۶	۱/۶۸۶	۵/۴۰	۳۱۸
-۶/۸۶	۲/۵۵۶	۱۲/۸۸	۳۲۳

با استفاده از معادله ۱۱ مقدار ΔS°_{ads} ، $0.131 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ محاسبه می‌شود. مقدار مثبت ΔS°_{ads} نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در نتیجه جذب سطحی است. ولی مقدار افزایش خیلی کم است. q_m و داده‌های ترمودینامیکی (T=308 K) جذب سطحی مالاکیت سبز توسط نانو کامپوزیت و جاذب نانوذرات TiO₂ نشاندهنده شده بر کیتوسان [۵۲]، در جدول ۷ مقایسه شده است. نزدیکی نتایج می‌تواند بیانگر این نکته باشد که استفاده از پوسته میگو بدون استخراج کیتوسان نیز برای حذف آلاینده‌ها مفید و موثر باشد. با توجه به این که پوسته میگو یک ماده دور ریز است، استفاده بهینه از آن در تهیه جاذب‌ها، از لحاظ اقتصادی به صرفه است. اثرات مربوط به Fe³⁺ دوپه شده روی نانوذرات TiO₂ بیشتر در تحقیقات فتوکاتالیستی بررسی شده است [۲۶، ۲۷].

۳-۷- مکانیسم جذب سطحی

در محلول‌های آبی، TiO₂ آمفوتر است [۵۱] و در pH‌های بالاتر از نقطه ایزوالکتریک (pH~۶/۲)، بار سطحی TiO₂ منفی است [۵۲]. بنابراین، طبق نتایج که بیشترین درصد حذف

جدول ۷: مقایسه دو جاذب نانو کامپوزیت Fe/TiO₂-پوسته میگو و نانوذرات TiO₂ نشاندهنده روی کیتوسان.

ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}	q_m (mg g ⁻¹)	جاذب
-۳/۱۰	۳۶/۹	۰/۱۳۱	۱۰/۴۶	نانو کامپوزیت Fe/TiO ₂ -پوسته میگو
-۲/۱۴	۱۹/۰	۰/۰۶۸	۱۱/۷۲	نانوذرات TiO ₂ نشاندهنده روی کیتوسان

[25] S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, *J. Colloid Interface Sci.*, **450**, 2015, 213.

[26] M. Asilturka, F. Sayilkana, E.G. Arpac, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **203**, 2009, 64.

[27] M.T. Sulak, H.C. Yatmaz, *Desalination and Water Treatment*, **137**, 2012, 169.

[28] L. Zoua, Y.Luob, M. Hooper, E. Hub, *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 2006, 959.

[29] H. Lalhruitluangu, M.N. Prasad, K. Radha, *Desalination*, **1271**, 2011, 301.

[30] M.H. Givianrade, M. Rabani, M. Saber-Tehrani, P. Aberoomand-Azar, *Journal of Saudi Chemical Society*, **117**, 2013, 329.

[31] A. Shukla, Y.H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 2002, 137.

[32] L.J. Yu, S.S. Shukla, K.L. Dorris, A. Shukla, J.L. Margrave, *Journal of Hazardous materials*, **2**, 2003, 53.

[33] M. Ozacar, I.A. Sengil, *Bioresource Technology*, **96**, 2005, 791.

[34] V. Poots, G. Mckay, J. Healy, *Water Res.*, **10**, 1976, 1067.

[35] D.D. Das, R. Mahaptra, J. Pradham, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 2000, 235.

[36] Y. Guo, J. Qi, S. Yang, *Materchem. Phys.*, **78**, 2003, 132.

[37] M. Jiang, K. Wang, J.F. Kennedy, J.Nie, Q. Yu, G. Ma, *Int. J. Biol. Macromol.*, **47**, 2010, 696.

[38] G. Ebru, P. Dilay, H. Cuney, O.A. Unlu, G. Nurfer, *CarbohydrPolym.*, **67**, 2007, 358.

[39] R. Marguerite, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 2006, 603.

[40] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing", Academic Press, New York, 1990.

[41] M.N. Kamalasanan, N.D. Kumar, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1996, 2741.

[42] Z. Ambrus, N. Balazs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **81**, 2008, 27.

[43] S. Lagergren, *Handlingar*, **24**, 1898, 1.

[44] Y.S. Ho, G. McKay, *Water Res.*, **33**, 1999, 578.

[45] Y.S. Ho, G. McKay, *Chem. Eng. J.*, **70**, 1998, 115.

[46] A. Bhatnagar, A.K. Minocha, M. Sillanpaa, *Biochemical Engineering Journal*, **48**, 2010, 181.

[47] I. Smiciklas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, *Water Res.*, **40**, 2006, 2267.

[48] L. Huang, Y. Sun, T. Yang, *Desalination*, **268**, 2011, 12.

[49] F. Bari, N. Begum, S.B. Jamaludin, K. Hussin, *Hydrometallurgy*, **96**, 2009, 140.

[50] Z.M. Abou-Gamra, M.A. Ahmed, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **5**, 2015, 373.

[51] J. Zhao, H. Hidaka, A. Takamura, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Langmuir*, **9**, 1993, 1646.

[52] C.C. Chena, C.S. Lua, Y.C. Chungb, J.L. Jan, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 200, 520.

اسلامی واحد امیدیه است. بدینوسیله از حمایت مالی، مساعدت و همکاری واحد امیدیه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] A. Demirbas, *A review J. Hazard. Mater.*, **157**, 2008, 220.
- [2] S.H. Lin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**, 1993, 387.
- [3] M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik, A. Matin, *J. Environ. Agric. Food Chem.*, **13**, 2004, 658.
- [4] S.D. Glanville, A.G. Clark, *Life Sciences*, **60**, 1997, 1535.
- [5] M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik, A. Matin, *J. Environ. Agric. Food Chem.*, **13**, 2004, 658.
- [6] A.H. Sulaymon, A.A. Balasim, J.A. Al-Najar, *Chemical Engineering Journal*, **155**, 2009, 647.
- [7] A.J. Paulson, *Anal. Chem.*, **58**, 1986, 183.
- [8] S.J. Hosseini, S. Nasiri, A.M. Ghaedi, S.S. Moosavian, *Investigation Fresen Environ Bull*, **20**, 2011, 219.
- [9] G. Tchobanoglous, F. Burton, H.D. Stensel, "Wastewater Engineering treatment and reuse", McGraw-Hill Higher Education, U.S.A. 2003.
- [10] R. Murugan, V.J. Babu, M.M. Khin, A.S. Nair, S. Ramakrishna, *Mater. Lett.*, **97**, 2013, 47.
- [11] X. Zhao, D. Su, J. Che, B. Jiang, A. Orlov, *Mater. Lett.*, **65**, 2011, 3354.
- [12] Y.J. Shih, C.C. Su, C.W. Chen, C.D. Dong, *Catalysis Communications*, **72**, 2015, 127.
- [13] X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, *Appl. Catal. B Environ.*, **91**, 2009, 657.
- [14] N.C. Tolosa, M.C. Lu, H.D. Mendoza, A.P. Rollon, *Appl. Catal. A Gen.*, **401**, 2011, 233.
- [15] G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard Mter.*, **157**, 2008, 209.
- [16] Y. Lu, P. Chang, P. Zheng, *Chem. Eng. J.*, **255**, 2014, 49.
- [17] H.A. Mourao, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Appl. Catal. A Gen.*, **382**, 2010, 284.
- [18] N. Zhang, Y. Zhang, Y.J. Xu, *Nanoscale*, **4**, 2012, 5792.
- [19] S.T. Hussain, A. Siddiq, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **8**, 2011, 351.
- [20] D.H. Kim, K.S. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2006, 515.
- [21] Q.R. Deng, X.H. Xia, M.L. Guo, Y. Gao, G. Shao, *Mater. Lett.*, **65**, 2011, 2051.
- [22] X. Yang, S. Wang, H. Sun, X. Wang, J. Lian, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 2015, 504.
- [23] M. Ratova, G.T. West, P.J. Kelly, *Coatings*, **3**, 2013, 194.
- [24] P.N. Gaikwada, P.P. Hankarea, T.M. Wandrea, K.M. Garadkara, R. Sasikalab, *Materials Science and Engineering B*, **205**, 2016, 40.