

Фотокаталитические и адсорбционные свойства нанокompозитов ZnO/ZnAl₂O₄/Cu

© А. Тинку¹, А.А. Шелеманов¹, С.К. Евстропьев^{1,2,3}

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192171 Санкт-Петербург, Россия

e-mail:

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

В окончательной редакции 25.11.2022 г.

Принята к публикации 04.12.2022 г.

Приведены экспериментальные результаты по фотообесцвечиванию растворов диазокрасителя *Chicago Sky Blue* при применении фотокаталитических нанокompозитов ZnO/ZnAl₂O₄/Cu. Представлены данные о кристаллической структуре и морфологии этих нанокompозитов, полученных полимерно-солевым методом. Результаты исследований кинетики процессов фотообесцвечивания растворов красителя и его адсорбции на поверхности порошкообразных нанокompозитов показали соответствие экспериментальных данных известным кинетическим моделям, использующим уравнения скорости этих процессов первого и второго порядков.

Ключевые слова: краситель, фотообесцвечивание, раствор, фотокатализ, адсорбция.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55392.4154-22

Введение

В настоящее время во многих странах осуществляется разработка полупроводниковых оксидных фотокаталитических материалов для энергетики и современных систем очистки воздуха и водных сред [1–7].

Известно (например, [1–3]), что процесс фотокатализа включает поглощение света полупроводниковым материалом, генерацию электронно-дырочных пар, их транспорт к поверхности материала и образование там химически активных частиц (гидроксид-радикалов ·OH, анионов ·O₂⁻ и других), разлагающих органические загрязнения [1–3]. Поэтому роль процессов, протекающих при фотокатализе на поверхности материалов, очень велика. Увеличение удельной поверхности, достигаемое при применении наноразмерных материалов, используется для повышения эффективности фотокаталитических процессов.

Для увеличения удельной поверхности материалов могут быть применены методы их механического диспергирования, однако более эффективным является использование специальных методов получения наноразмерных фотокатализаторов, таких как золь-гель синтез [1], метод растворного горения (solution combustion method) [3], полимерно-солевой метод [4], осаждение из растворов [5,8] и другие.

В процессе фотокаталитического разложения взаимодействие органических молекул с фотокатализатором происходит на его поверхности. Это определяет важность учета особенностей адсорбции органических

молекул на поверхности фотокатализатора. Процессы адсорбции органических загрязнений на поверхности фотокатализаторов исследовались ранее в работах [9–15].

Одними из наиболее эффективных фотокатализаторов являются материалы на основе оксида цинка [1–5, 16–18]. Для усиления фотокаталитических свойств оксида цинка широко применяются различные добавки, изменяющие морфологию материала, увеличивающие его удельную площадь поверхности, снижающие вероятность процессов рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар (например, [4,19,20]). Применение ZnAl₂O₄ в качестве фотокаталитического материала было исследовано в [21–23]. Высокие фотокаталитические свойства нанокompозитов ZnO–Cu были отмечены в целом ряде работ [24–26]. В [8] было показано, что фотокаталитические свойства ZnAl₂O₄ возрастают при введении добавок меди в состав материала.

Целью настоящей работы являлось исследование фотокаталитических и адсорбционных свойств нанокompозитов ZnO/ZnAl₂O₄/Cu, полученных полимерно-солевым методом.

Материалы и методы

Для синтеза нанокompозитов был использован полимерно-солевой метод, подробно описанный ранее в [4,20]. В качестве исходных компонентов использовались водные растворы Zn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, CuSO₄ и раствор поливинилпирролидона (ПВП) в пропанол-2.

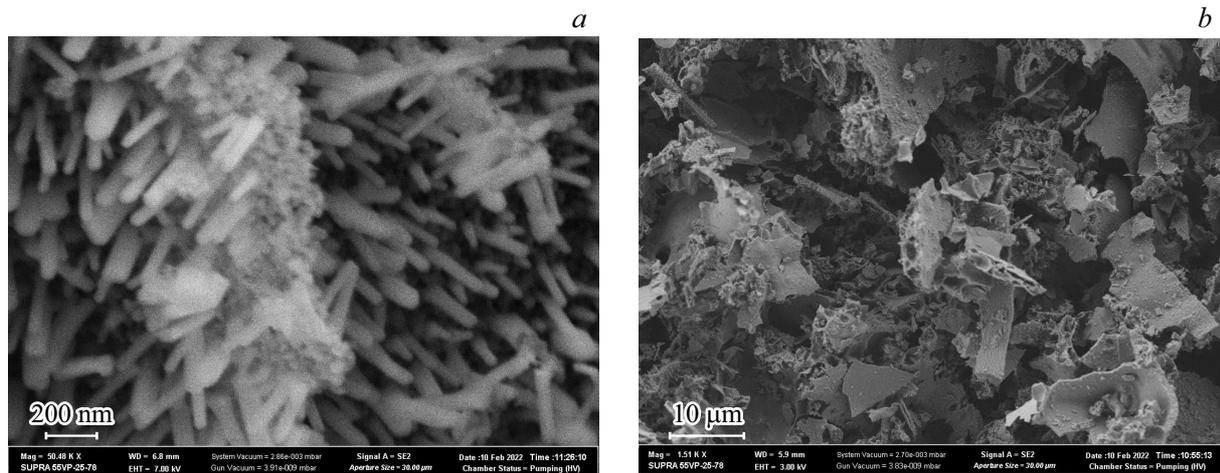


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки (с различным увеличением) нанокompозита 1.

Растворы смешивались в заданных объемах при использовании магнитной мешалки. Полученные однородные композиционные растворы были помещены в сушильный шкаф Fisher Scientific. Сушка производилась в течение 96 h при температуре 75°C.

Термическая обработка высушенных образцов производилась в электрической лабораторной электропечи Nabertherm N20/HR при 680°C в течение 2 h с выходом на режим длительностью 2 h. Использованный режим термообработки обеспечил полное разложение ПВП и нитратов металлов с образованием оксидных нанокompозитов.

Химические составы растворов и полученных из них оксидных композитов приведены в таблице.

Для исследования морфологии полученных материалов применялся метод сканирующей электронной микроскопии. Для проведения исследований использовался электронный микроскоп Supra 55VP.

Кристаллическая структура синтезированных порошков была изучена методом рентгенофазового анализа на приборе Rigaku Ultima IV. Для оценки размеров кристаллов на основании полученных данных использовалась формула Шеррера.

В качестве модельного органического загрязнения использовался диазокраситель Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich). Масса навесок порошка, используемых в экспериментах, составляла 0.01 g. Навески порошков смешивались с 3 ml водного раствора красителя (все растворы красителя далее водные) и помещались в кварцевую кювету. Содержание красителя в исходных растворах составляло 42 mg/l. Этот краситель применялся ранее в [3,5,9,17,18] для оценки фотокаталитических свойств материалов.

В растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$. В [9] была приведена экспериментально определенная зависимость оптической плотности растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя. В настоящей

работе эта зависимость была использована для определения концентрации красителя в исследуемых растворах.

Для фотообработки растворов использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Спектр излучения этой лампы был приведен в [27].

Измерения спектров поглощения растворов проводились на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 300–750 nm при использовании стандартных кварцевых кювет толщиной 10 mm.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки (с различным увеличением) нанокompозита 1. Из рис. 1, a видно, что синтезированный порошок состоит из микроскопических частиц различного размера и формы. Снимок, сделанный при большем увеличении, показал, что эти частицы содержат поры и состоят из более мелких частиц размером не более 50 nm. Такая морфология материала может обеспечивать большую площадь контакта поверхности материала с окружающей средой, что способствует его адсорбционным и фотокаталитическим свойствам.

Исследования структуры ZnO/ZnAl₂O₄/Cu нанокompозитов методом рентгенофазового анализа в ранних работах [28] показало, что полученные материалы состоят из смеси маленьких и плотноупакованных гексагональных кристаллов ZnO (размер 8–13 nm) и кубических кристаллов шпинели ZnAl₂O₄. Было установлено, что ионы меди встраиваются в кристаллическую решетку оксида цинка, несколько изменяя параметры ее элементарной ячейки.

Фотообесцвечивание растворов красителя

На рис. 2 продемонстрировано изменение спектров поглощения раствора красителя CSB, содержащего добавки порошка 2, при УФ облучении. Из рисунка видно,

Таблица 1. Химический состав растворов и полученных из них композитов

Номер	Химический состав растворов, mass %						Химический состав композитов, mol %		
	H ₂ O	ПВП	Пропанол-2	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	CuSO ₄ · 5H ₂ O	ZnO	ZnAl ₂ O ₄	CuO*
1 Zn ₄ -CuO ₃	51.6	2.58	40.60	3.38	1.77	0.013	82.91	16.69	0.40
2 Zn ₁ -CuO ₃	53.0	2.65	41.7	1.76	3.54	0.011	—	99.6	0.40

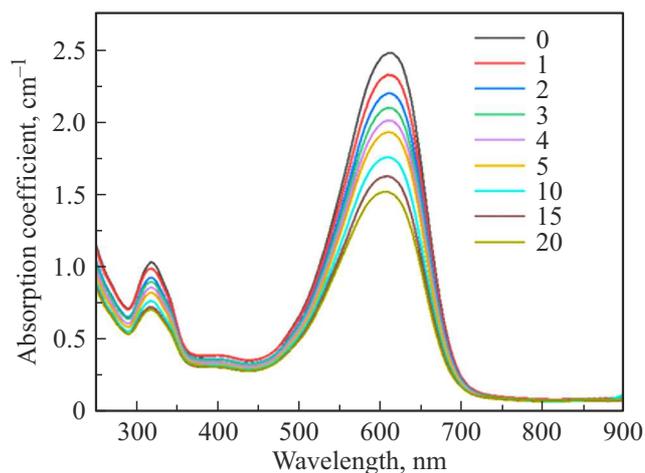


Рис. 2. Спектры поглощения растворов красителя Chicago Sky Blue, содержащих порошок 2, до облучения (0) и после УФ облучении в течение 1, 2, ... 20 мин.

что при облучении наблюдается постепенное обесцвечивание раствора, при этом форма спектра поглощения красителя остается неизменной. Это позволяет полагать, что формирующиеся продукты фоторазложения не оказывают существенного влияния на спектры поглощения красителя в видимой части спектра. Наблюдаемый характер изменения спектров поглощения красителя в целом аналогичен описанному ранее в [12].

На рис. 3 приведены кинетические кривые обесцвечивания раствора CSB (кривая 1), а также растворов этого красителя, содержащих добавки порошков 1 (кривая 3) и 2 (кривая 2). Для образцов 1 и 2 графики приведены с учетом адсорбции. Процесс фотообесцвечивания раствора CSB без добавления порошков протекает относительно медленно — при продолжительности УФ облучения 25 min наблюдается разложение менее 5% молекул красителя. Из рисунка видно, что скорость фотообесцвечивания раствора значительно возрастает при введении в него синтезированных порошков, при этом значительно большее ускорение обесцвечивания наблюдается при добавке порошка 1, содержащего оксид цинка.

Процесс поглощения света молекулами красителя, находящимися в растворе, является фотохимической реакцией разложения. Скорость этого процесса описы-

вается кинетической моделью реакции первого порядка:

$$C = C_0 e^{-k_{app}t}, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация красителя в растворе (mg/l), C — текущая концентрация красителя (mg/l); k_{app} — номинальная константа скорости реакции псевдопервого порядка (min^{-1}). Для формального описания кинетики фотообесцвечивания растворов, содержащих органические красители и фотокаталитические добавки, также часто используется кинетическое уравнение первого порядка реакции [4,5,9,12,13,17].

Кривые, построенные на основании расчетов по формуле (1) при использовании экспериментальных данных, приведены на рис. 3. Эти кривые недостаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Значение коэффициента детерминации R , позволяющего оценить соответствие кинетической модели полученным экспериментальным значениям, не превышает 0.9 для образцов 1 и 2, что говорит о неприменимости этой кинетической модели. Это может быть связано с высокими адсорбционными свойствами нанокompозитов 1 и 2.

Для более точного описания кинетики фотообесцвечивания была выбрана кинетическая модель фотокатализа

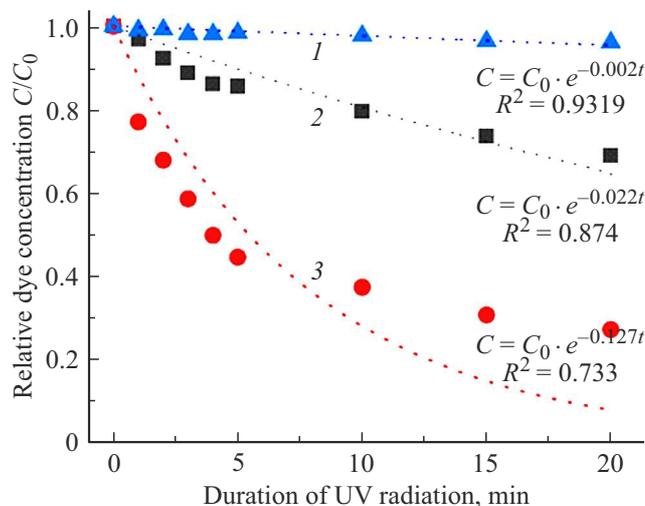


Рис. 3. Кривые фотообесцвечивания раствора красителя CSB (кривая 1) и растворов этого красителя, содержащих добавки фотокаталитических порошков 2 (кривая 2) и 1 (кривая 3).

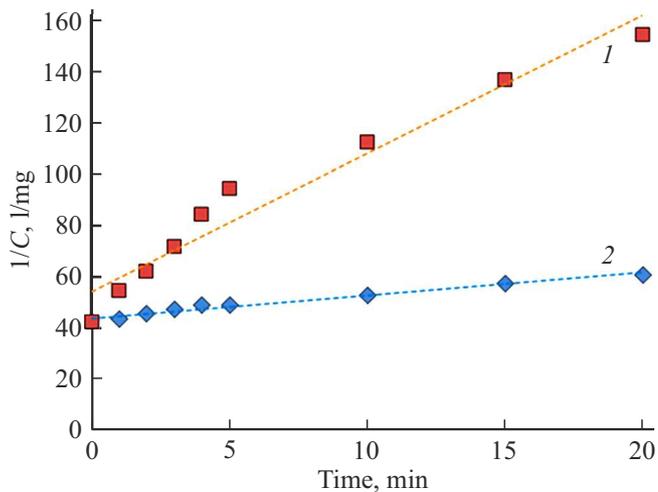


Рис. 4. Зависимости $1/C = f(t)$ для процессов фоторазложения красителя при применении нанокмпозитов **1** и **2** и результаты их линейной аппроксимации функциями $5.4025t + 54.31$ и $0.8954t + 43.69$.

псевдвторого порядка реакции, может быть записана в виде [13]:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + K_2t, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости фотокаталитической реакции псевдвторого порядка. На рис. 4 приведены графики зависимостей $1/C = f(t)$ для фоторазложения красителя при использовании нанокмпозитов **1** и **2**. Видно, что экспериментальные данные для фоторазложения красителя при использовании обоих композитов хорошо описываются кинетической зависимостью псевдвторого порядка ($R^2 > 0.9$).

Известно, что фотообесцвечивание растворов в присутствии дисперсных фотокатализаторов определяется протеканием нескольких процессов [9–15,29]:

- фоторазложением молекул красителя в растворе;
- адсорбцией красителя на поверхности дисперсного фотокатализатора;
- фотокаталитическим разложением молекул красителя на поверхности фотокатализатора.

Скорость протекания каждого из этих процессов и их вклад в фотообесцвечивание растворов зависит от многих факторов, включая химический состав, структуру и морфологию фотокатализатора, концентрацию красителя в растворе, спектральный состав и интенсивность используемого излучения, температуру и другие условия проведения фотохимической обработки. В процессе облучения удаление красителя из раствора определяется как его разложением (в жидкой фазе или на поверхности фотокатализатора), так и его адсорбцией на поверхности дисперсного фотокаталитического порошка). Довольно подробно эти явления были рассмотрены в [9,11–15,17,29].

Кинетика адсорбции красителя Chicago Sky Blue из растворов

Для оценки влияния адсорбции на кинетику фотообесцвечивания раствора красителя были проведены эксперименты в условиях отсутствия внешнего излучения при продолжительности процесса 1 h, соответствующей экспериментальным данным по фотообесцвечиванию растворов (рис. 3, 4). На рис. 5 приведены данные по влиянию выдержки в темноте раствора CSB, содержащего порошок **1**, на спектры поглощения раствора. Видно, что характер спектральных изменений аналогичен наблюдаемому при фотообесцвечивании раствора (рис. 2). На этом рисунке приведены экспериментальные результаты, отражающие изменения, протекающие на начальном этапе процесса адсорбции и соответствующие данным по фотообесцвечиванию раствора (кривая 3, рис. 3).

На рис. 6 приведены кинетические зависимости адсорбции красителя в условиях темноты на поверхности порошков **1** и **2**. Из сопоставления представленных результатов с данными по фотообесцвечиванию растворов (рис. 3) видно, что процессы адсорбции красителя на поверхности материалов протекают существенно медленнее, чем наблюдаемое обесцвечивание растворов при УФ облучении. Аналогичные результаты были получены ранее в [9].

При рассмотрении фотокаталитических процессов наиболее часто используют кинетические модели адсорбции на поверхности твердых тел, включающие уравнения псевдопервого и псевдвторого порядка [5,9,12].

В кинетическом уравнении псевдопервого порядка [9,12,18,19,30] скорость адсорбции описывается вы-

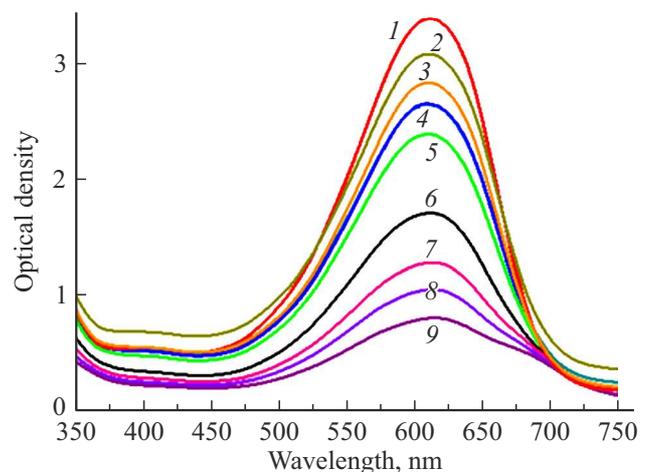


Рис. 5. Изменение спектра поглощения раствора красителя Chicago Sky Blue в процессе его адсорбции на поверхности порошка **1**. Продолжительность процесса адсорбции, min: 0 (исходный раствор, кривая 1), 5 (кривая 2), 10 (кривая 3), 15 (кривая 4), 20 (кривая 5), 30 (кривая 6), 40 (кривая 7), 50 (кривая 8), 60 (кривая 9).

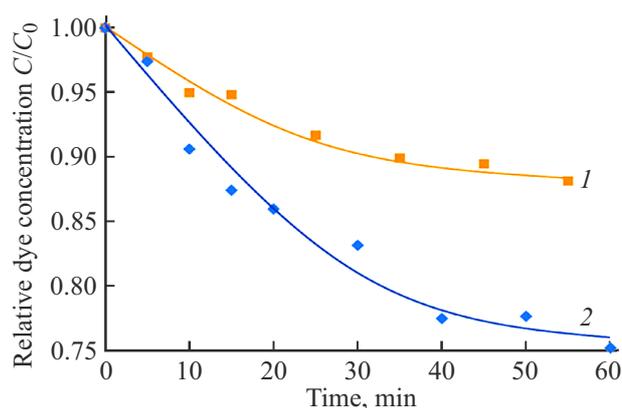


Рис. 6. Кинетические зависимости адсорбции красителя в условиях темноты на поверхности порошков **2** (кривая 1) и **1** (кривая 2).

ражением [12,30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (3)$$

где q_t (mmol/g) — количество красителя, адсорбированного 1g сорбента к моменту времени t ; q_e (mmol/g) — равновесная адсорбционная емкость сорбента; k_1 (min^{-1}) — константа скорости адсорбции; t — продолжительность процесса адсорбции (min). В соответствии с уравнением (3) по мере заполнения поверхности молекулами красителя скорость процесса адсорбции уменьшается. В настоящей работе значения q_e рассчитывались на основании концентрации красителя в растворах при продолжительности процесса адсорбции ~ 60 min и близки к величинам равновесной адсорбционной емкости внешней поверхности частиц фотокатализаторов.

На рис. 7 приведены зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя порошками **1** (рис. 7, а) и **2** (рис. 7, б). Приведенные данные показывают, что приведенные линейные зависимости удовлетворительно ($R^2 > 0.9$) соответствуют экспериментальным результатам при адсорбции на поверхности обоих порошков. При сравнении полученных значений $k_1 = 0.0073$ (а) и 0.0026 min^{-1} (б) видно, что процесс протекает существенно быстрее на поверхности порошка **1**, содержащего больше оксида цинка. Это может объясняться проявлением взаимодействия между молекулами CSB и ионами Zn^{2+} , описанного ранее в [9].

Также можно отметить, что приведенная в [12] величина константы скорости адсорбции красителя CSB на поверхности нанокompозита ZnO-MgO ($k_1 = 0.056$) значительно превосходит значения, полученные в настоящей работе. Это может объясняться существенными различиями как в химическом составе и структуре нанокompозитов, полученных в настоящей работе и в [12],

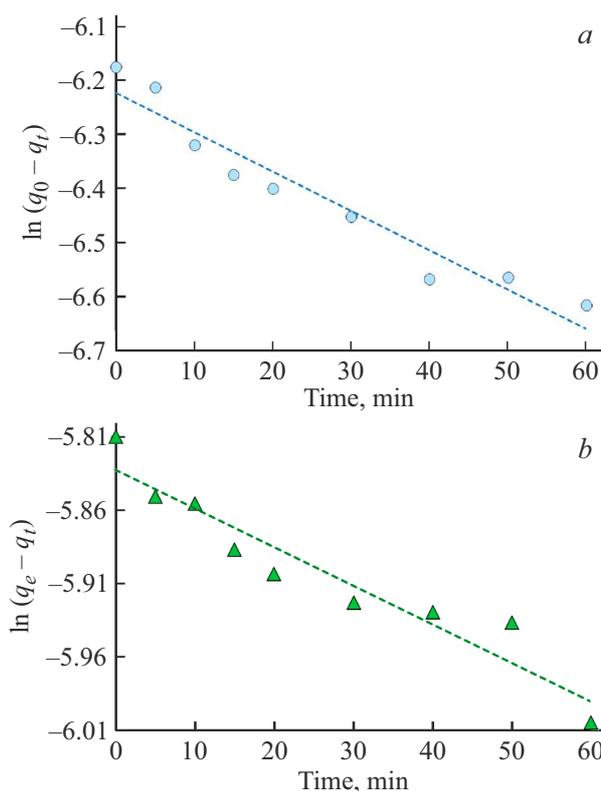


Рис. 7. Зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя порошками **1** (а) и **2** (б).

значительной разницей в условиях проведения экспериментов по кинетике адсорбции (различные концентрации исходных растворов и массы навесок композитов).

Для описания кинетики адсорбции из растворов часто применяется уравнение псевдovторого порядка, которое может быть записано в виде

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (4)$$

или в интегрированной форме [12,26,30–32]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (5)$$

где k_2 — константа скорости адсорбции второго порядка, q_e — максимальная равновесная адсорбционная емкость порошка (mg/g), q_t — содержание адсорбированного красителя на поверхности порошка при продолжительности процесса адсорбции t .

График $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (рис. 8) показал хорошее соответствие ($R^2 = 0.992$) экспериментальных данных уравнению (5). Таким образом, кинетика адсорбции красителя CSB из растворов на поверхности полученных порошков в рассматриваемой основной стадии обесцвечивания растворов (удаление из растворов до 80% молекул красителя) удовлетворительно описывается кинетическими моделями как первого, так и второго порядков.

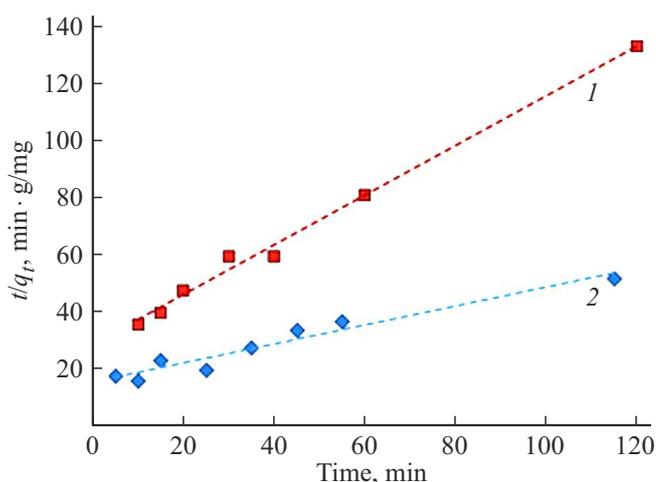


Рис. 8. Зависимости t/q_t от времени, построенные по данным адсорбции из водного раствора красителя Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich) на поверхности порошков **1** (1) и **2** (2), и результаты их линейной аппроксимации функциями $0.870t + 28.29$ и $0.329t + 15.64$.

Таким образом, экспериментальные результаты по кинетике фотообесцвечивания растворов диазокрасителя CSB и адсорбции этого красителя на поверхности фотоактивных порошков ZnO/ZnAl₂O₄/Cu свидетельствуют о том, что скорости этих процессов удовлетворительно описываются известными кинетическими моделями. Процессы фотообесцвечивания растворов при этом удовлетворительно описываются кинетической зависимостью псевдвторого порядка, что хорошо согласуется с литературными данными по фотокатализу при применении некоторых других оксидных фотокатализаторов [4,9,12].

Выводы

Синтезированные полимерно-солевым методом нанокмозиты ZnO/ZnAl₂O₄/Cu показали высокие фотокаталитические и адсорбционные свойства при обесцвечивании водных растворов диазокрасителя Chicago Sky Blue. Экспериментальные данные показали, скорости процессов адсорбции красителя и фотообесцвечивания растворов под действием УФ излучения выше при использовании нанокмозитов с более высоким содержанием оксида цинка. Установлено, что скорость фотообесцвечивания растворов диазокрасителя при добавках в них нанокмозитов ZnO/ZnAl₂O₄/Cu существенно превосходит скорость его адсорбции на поверхности частиц нанокмозитов при отсутствии УФ излучения. Исследование кинетики адсорбции нанокмозитами красителя из этих растворов показало, что кинетическая модель, описывающая скорость адсорбции уравнением псевдвторого порядка, лучше соответствует полученным экспериментальным данным, чем модель, описы-

вающая кинетику адсорбции уравнением псевдопервого порядка.

Список литературы

- [1] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao. *Nanoscale Research Lett.*, **12**, 143(2017). DOI: 10.1186/s11671-017-1904-4
- [2] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar. *Mater. Lett.*, **94** (15), 100(2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.044
- [3] N. Srinatha, V. Kumar, K. Nair, B. Angadi. *Adv. Powder Technol.*, **26** (5), 1355(2015). DOI: 10.1016/J.APT.2015.07.010
- [4] S.K. Evstropiev, L.V. Lesnykh, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, K.V. Oreshkina, L.Yu. Mironov, S.Yu. Maslennikov, E.V. Kolobkova, I.V. Bagrov. *Chem. Engineering and Processing—Process Intensification*, **142**, 107587(2019). DOI: 10.1016/j.ccep.2019.107587
- [5] L.M. Jose, R.S. Arun Raj, D. Sajan, A. Aravind. *Nano Express*, **2** (1), 010039(2021). DOI: 10.1088/2632-959X/abec6
- [6] A. Mills, S. Le Hunte. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108** (1), 1(1997). DOI: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4
- [7] S. Ahmed, C.E. Jones, T.J. Kemp, P.R. Unwin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 5229-5233. DOI: 10.1039/A906819H
- [8] F.Z. Akika, M. Benamira, H. Lahmar, M. Trari, I. Avramova, S. Suzer. *Surface and Interfaces*, **18**, 100406(2020). DOI: 10.1016/j.surf.2019.100406
- [9] А.С. Саратовский, Д.В. Булыга, С.К. Евстропьев, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, **48** (1), 16(2022). [A.S. Saratovskii, D.V. Bulyga, S.K. Evstropiev, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **48** (1), 10(2022). DOI: 10.1134/S1087659622010126].
- [10] L. Zhang, M. Jaroniec. In: *Surface Science of Photocatalysis*, ed. by J. Yu, M. Jaroniec, C. Jiang. *Interface Science and Technology* (Elsevier, 2020), v. 31, p. 39–69.
- [11] A. Gara, V.K. Sangal, P.K. Bajoai. *Desalination and Water treatment*, **57** (38), 18003(2016). DOI: 10.1080/19443994.2015.1086697
- [12] Д.В. Булыга, С.К. Евстропьев, *Опт. и спектр.*, **130** (9), 1455(2022). DOI: 10.21883/OS.2022.09.53309.3617-22
- [13] M. Irani, T. Mohammadi, S. Mohebbi. *J. Mex. Chem. Soc.*, **60** (4), 218(2016). DOI: 10.29356/jmcs.v60i4.115
- [14] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayad. *J. Environmental Sci.*, **65**, 201(2018). DOI: 10.1016/j.jes.2017.03.011
- [15] J. Chen, Y. Xiong, M. Duan, X. Li, J. Li, S. Fang, S. Qin, R. Zhang. *Langmuir*, **36** (2) 520(2019). DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02879
- [16] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **9**, 1(2008). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [17] H.Y. Zhu, R. Jiang, Y.-Q. Fu, R.-R. Li, J. Yao, S.-T. Jiang. *Appl. Surf. Sci.*, **369**, 1(2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.025
- [18] S. Lagergren. *Kung Sven Vetén Hand*, **24** (1), 39(1898).
- [19] T.T. Minh, N.T.T. Tu, T.T.V. Thi, L.T. Hoa, H.T. Long, N.H. Phong, T.L.M. Pham, D.Q. Khieu. *J. Nanomater.*, **2019**, 5198045(2019). DOI: 10.1155/2019/5198045
- [20] A.A. Shelemanov, S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, V.N. Vasilyev, Y.F. Podruhin, V.M. Kiselev. *Mater. Chem. Phys.*, **276**, 125204(2022). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125204

- [21] E.L. Foletto, S. Battiston, J.M. Simões, M.M. Bassaco, L.S.F. Pereira, É.M.M. Flores, E.I. Müller. *Microporous and Mesoporous Materials*, **163**, 29(2012). DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.039
- [22] C.G. Anchieta, D. Sallet, E.L. Foletto, S.S. da Silva, O. Chiavone-Filho, C.A.O. do Nascimento. *Ceram. Int.*, **40** (3), 4173(2014). DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.08.074
- [23] A. Chaudhary, A. Mohammad, S.M. Mobin. *Materials Science and Engineering B*, **227**, 136(2018). DOI: 10.1016/j.mseb.2017.10.009
- [24] A. Khalid, P. Ahmad, A. Khan, S. Muhammad, M.U. Khandaker, Md.M. Alam, M. Asin, I.U. Din, R.G. Chaudhary, D. Kumar, R. Sharma, M.R.I. Faruque, T.B. Emran. *Chem. Appl.*, **2022**, 9459886(2022). DOI: 10.1155/2022/9459886
- [25] H.R. Mardani, M. Forouzani, M. Ziari, P. Biparva. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **141**, 27(2015). DOI: 10.1016/j.saa.2015.01.034
- [26] M. Shirzad-Siboni, A. Jonidi-Jafari, M. Farzadkia, A. Esrafil, M. Gholami, J. *Environmental Management*, **186**, 2917(2016). DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.10.049
- [27] S.K. Evstropiev, V.N. Vasilyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova, N.A. Volkova, I.A. Boltenev. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **134**, 45(2018). DOI: 10.1016/j.cep.2018.10.020
- [28] А. Тинку, А.А. Шелеманов, С.К. Евстропьев. *Опт. и спектр.*, **130** (10), 1571(2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53628.3275-22
- [29] W. Zou, B. Gao, Y.S. Ok, L. Dong. *Chemosphere*, **218**, 845(2019). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.175
- [30] Y. Kuang, X. Zhang, S. Zhou. *Water*, **12**, 587(2020). DOI: 10.3390/w12020587
- [31] Y.-S. Ho. *J. Hazard. Mater.*, **136** (3) 681(2006). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- [32] J.C. Bullen, S. Slesingsom, K. Gallagher, D.J. Weiss. *Langmuir*, **37** (10), 3189(2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c0014