



Nghiên cứu chế tạo graphen từ điện cực pin phế thải bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng hấp phụ chất màu hữu cơ trong nước

Electrochemical preparation of graphene from waste battery-electrodes directed to organic dyes removal in aqueous solution

Trần Thị Thu Huyền<sup>1,\*</sup>, Dương Thị Ngân<sup>1</sup>, Hoàng Thanh Lý<sup>2</sup>, Phí Thị Thúy Hồng<sup>1</sup>, Trần Vĩnh Hoàng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Kho 186, Cục xăng dầu, Tổng cục Hậu cần, Bộ Quốc phòng

\*Email: [huyen.tranthithu@hust.edu.vn](mailto:huyen.tranthithu@hust.edu.vn)

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

#### ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 25/3/2021

Published: 30/6/2021

#### Keywords:

waste battery-electrodes, graphite, graphene, electrochemical, organic dyes, adsorption

#### ABSTRACT

In this research, we present a new method for preparation of graphene from waste zinc carbon battery (ZCB) electrodes using electrochemically exfoliation via a intercalating of sulfate ions into the graphitic layers at different D.C. voltages and optimized conditions (i.e., electrolyte medium and applied voltage). The synthesized graphene was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Scanning/Transmission electron microcopy (SEM/TEM). The synthesized graphene has been used as the adsorbents for efficient removal of methylene blue (MB) as a cationic dye from aqueous solutions to test their qualities. Results shown that the equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) of prepared graphene samples are from 92.32  $\text{mg.g}^{-1}$  to 99.73  $\text{mg.g}^{-1}$  which are extremely higher than that of the pristine waste graphite electrode (5.03  $\text{mg.g}^{-1}$ ) or powdered waste electrode graphite (40.05  $\text{mg.g}^{-1}$ ). These obtained results indicated that the graphene can be produced from waste graphite electrodes by electrochemical method, which can be considered as an eco-friendly method not only for production of quality graphene but also for reuse of waste graphite electrodes.

#### Giới thiệu chung

Chất màu hữu cơ ô nhiễm trong nước thải của một số ngành công nghiệp như dệt nhuộm, giấy, thuốc gia, thực phẩm...là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, ảnh hưởng lớn đến sự phát triển bền vững của hệ sinh thái và con người. Nếu không xử lý, nguồn nước này sẽ gây ra các vấn đề về sức khỏe trong đó có nguy cơ gây ung thư... Vì vậy, tìm ra các

phương pháp có hiệu quả để loại bỏ chất màu hữu cơ nói trên là một nhiệm vụ quan trọng, trong đó hấp phụ được xem là một phương pháp hữu hiệu do chi phí thấp và vận hành linh hoạt[1-4]. Gần đây, một trong những vật liệu hấp phụ được nhiều quan tâm của các nhà khoa học và công nghiệp là graphen và dẫn xuất của (gồm graphen oxid (GO), graphen oxid khử (rGO), và composit của chúng) vì chúng có nhiều lợi thế: có diện tích bề mặt cao; khả năng hấp phụ tốt

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.045>

rất tốt, đặc biệt với các chất màu hữu cơ, nguồn nguyên liệu để chế tạo dồi dào (từ than đá, graphit tự nhiên, graphit nhân tạo...) và chi phí sản xuất thấp. Hiện nay, phương pháp chủ yếu để tổng hợp graphen và dẫn xuất của nó là bóc rời hóa học (chemical exfoliation) đi từ graphit, acid sulfuric đậm đặc và các chất oxy hóa mạnh thông qua quy trình trải qua nhiều bước phức tạp [1,2,4,5]. Gần đây, phương pháp điện hóa được đề xuất để chế tạo graphen đã thu hút sự quan tâm của nhiều phòng nghiên cứu vì nó cho phép sản xuất graphen với nhiều ưu điểm: ít công đoạn hơn, dùng ít hóa chất hơn, cho phép chế tạo graphen có độ tinh khiết cao, chất lượng tốt và có thể sản xuất với số lượng lớn [5-9]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất là các nghiên cứu trên đều dùng nguồn graphit là cáctấm màng (film) graphit tinh khiết làm điện cực nên sản phẩm thu được rất đắt tiền nên kết quả ứng dụng còn nhiều hạn chế, chủ yếu dùng trong các lĩnh vực điện tử, năng lượng và cảm biến [5,6,8-10].

Để khắc phục nhược điểm trên, trong bài báo này, chúng tôi đề xuất sản xuất graphen bằng phương pháp điện hóa, sử dụng điện cực graphit từ pin kẽm cacbon (zinic carbon batteries -ZCB) phế thải làm nguồn graphit nguyên liệu nên cho phép giảm chi phí để sản phẩm graphen có giá thành phù hợp làm chất hấp phụ. Ngoài ra, việc tái sử dụng nguồn graphit phế thải từ điện cực ZCB thải cũng góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường vừa tạo ra sản phẩm hữu ích để ứng dụng xử lý môi trường.

Để đánh giá khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ của các sản phẩm graphen, methylen blue (MB) được chọn là chất màu để thử nghiệm vì MB là chất nhuộm cation điển hình [11,12], được sử dụng rộng rãi trong các

ngành nhuộm vải, da, gỗ, sản xuất mực in, dược phẩm và nhiều ngành công nghiệp khác.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

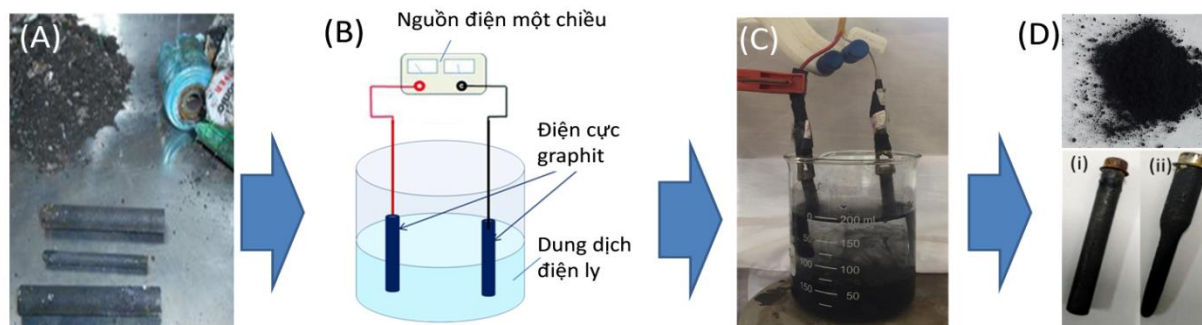
### Hóa chất và dụng cụ, vật liệu

Axit sunfuric ( $H_2SO_4$ ),  $K_2SO_4$ , NaOH, MB (Methylen Blue,  $C_{16}H_{18}N_3S$ ) là hóa chất tinh khiết. Điện cực pin ZCB thu hồi từ các quả pin thải. Quá trình điện phân thực hiện trên hệ chuyển đổi DC/AC của hãng Kendwood (Đức). Quá trình hấp phụ MB của các loại graphen chế tạo được thực hiện trên hệ UV-Vis Agilent 8453.

### Tổng hợp vật liệu graphen

Hình 1 trình bày quy trình thu hồi điện cực cacbon từ pin kẽm cacbon (ZCB) thải sau đó rửa sạch, sấy khô và bảo quản để sử dụng (hình 1A). Tiến hành lắp đặt hệ điện phân theo sơ đồ như hình 1B trong bình 200 mL dung dịch dung dịch điện ly nồng độ xác định; gá hai thanh graphit làm điện cực dương (cathode) và điện cực âm (anode). Áp dòng điện một chiều lên hai điện cực với điện thế áp vào có thể điều chỉnh. Trong suốt quá trình điện phân, dung dịch được khuấy nhẹ với tốc độ khoảng 200 vòng/phút (hình 1C).

Các thí nghiệm điện phân tiến hành trong 2 giờ. Dung dịch sau khi điện phân được siêu âm bằng máy rung siêu âm rồi đem ly tâm để thu chất rắn, tái phân tán chất rắn vào nước cất, siêu âm và ly tâm, lặp lại quá trình đến khi pH=7. Chất rắn thu được đem sấy ở  $80\text{ }^\circ\text{C}$  trong 8h rồi nghiền mịn, thu được bột graphen (hình 1D).



Hình 1: Các bước chế tạo graphen từ điện cực pin ZCB phế thải: (A) thu hồi điện cực từ pin; (B) Lắp đặt hệ điện hóa; (C) Hệ thực đang làm việc và (D) Bột graphen thu được (hình chèn: hình ảnh điện cực trước (i) và sau (ii) khi điện phân thu graphen

### Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ Methylen Blue (MB)

Dung dịch gốc MB được pha ở nồng độ 100 mg/L, sau đó pha loãng ra các nồng độ khác nhau rồi đem đo

phổ UV-Vis và xác định độ hấp thụ quang (A) của các dung dịch tại bước sóng  $\lambda = 665\text{ nm}$  ( $A_{665\text{nm}}$ ). Từ đó xây dựng đường chuẩn là đồ thị biểu diễn mối quan hệ mật độ quang  $A_{665\text{nm}}$  với nồng độ MB trong dung dịch và dùng để xác định nồng độ MB trong các mẫu

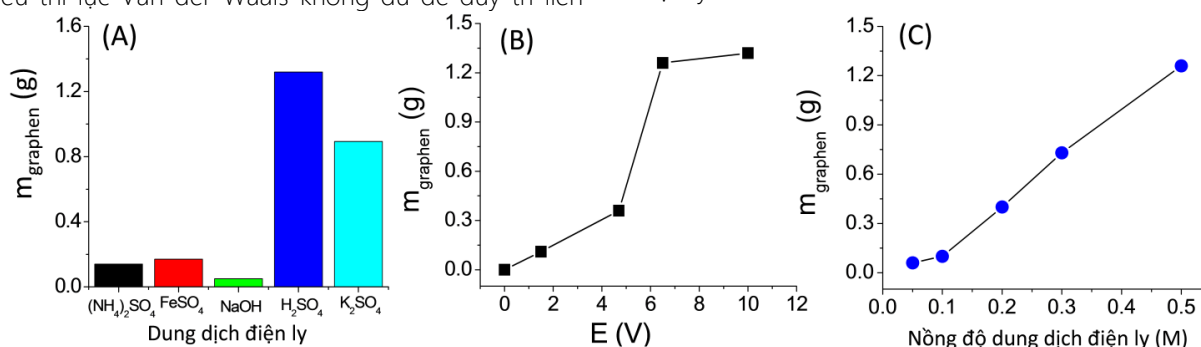
sau khi hấp phụ (hình 5A). Quy trình hấp phụ MB của graphen được tiến hành như sau: cân 0,05 g mỗi loại mẫu cho vào 100 ml dung dịch MB nồng độ 50 mg/L. Lắc đều rồi đem siêu âm trong vòng 5 phút để phân tán graphen trong dung dịch và để yên trong 45 phút để quá trình hấp phụ xảy ra. Sau đó, đem ly tâm tách bỏ cặn rắn, dung dịch thu được đưa đi đo  $A_{665\text{nm}}$  trên máy đo quang UV-Vis và đối chiếu đường chuẩn xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch sau hấp phụ.

## Kết quả và thảo luận

### Kết quả tổng hợp graphen

Graphit có cấu trúc lớp, trong cùng một mặt phẳng (một tấm graphen), các nguyên tử carbon (C) liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị C–C hoặc C=C rất bền, trong khi đó liên kết giữa các mặt phẳng (giữa các lớp graphit) lại là các liên kết yếu (Van der Waals)[13], vì thế, có thể xen chèn các ion (chủ yếu là anion) vào khoảng trống giữa các lớp graphit với lực xen chèn là lực điện trường, khi giữa các tấm graphit được chèn bởi các anion thì lực tương tác Van der Waals giữa các tấm sẽ giảm, đến khi nào lượng anion xen chèn đủ nhiều thì lực Van der Waals không đủ để duy trì liên

kết, các tấm graphen sẽ tách nhau ra và đi vào dung dịch điện ly [5-8,10,14-16]. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình này như ái lực của các anion với các lớp graphit, sự phù hợp của kích thước của các anion với khoảng cách giữa các lớp graphit (335 pm), độ linh động của các anion trong môi trường, độ nhớt, pH [5-8,10,14-16]. Hình 2A cho thấy ion  $\text{SO}_4^{2-}$  có khả năng xen chèn tốt (các dung dịch điện ly cùng nồng độ 0,5 M), trong đó dạng acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  là tốt nhất, kết quả này thống nhất với nhiều công bố trước đây [7,8,16]. Hình 2A cũng cho thấy cation cũng có ảnh hưởng: cation càng bé cho lượng graphen tạo thành nhiều hơn. Hình 2B cho thấy thế áp càng cao càng tạo ra nhiều sản phẩm graphen, xét về hiệu suất thì khi  $E = 6\text{V}$  tăng đến  $E = 10\text{V}$  hiệu quả tăng không đáng kể nên sử dụng thích hợp là 6-7V. Chất lượng sản phẩm graphen cũng đã được phân tích và đánh giá riêng để chọn thế áp phù hợp (mục 3.3). Nồng độ dung dịch điện ly  $\text{H}_2\text{SO}_4$  càng tăng thì hiệu suất tạo graphen càng tăng (hình 2C) tuy nhiên nếu nồng độ acid cao quá sẽ dẫn đến sự xen chèn quá nhanh, sản phẩm không phải tấm graphen mà là các đám graphit nhỏ, ngoài ra, nồng độ acid quá cao gây khó khăn khi rửa sản phẩm, vì thế acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M được chọn làm chất điện ly.



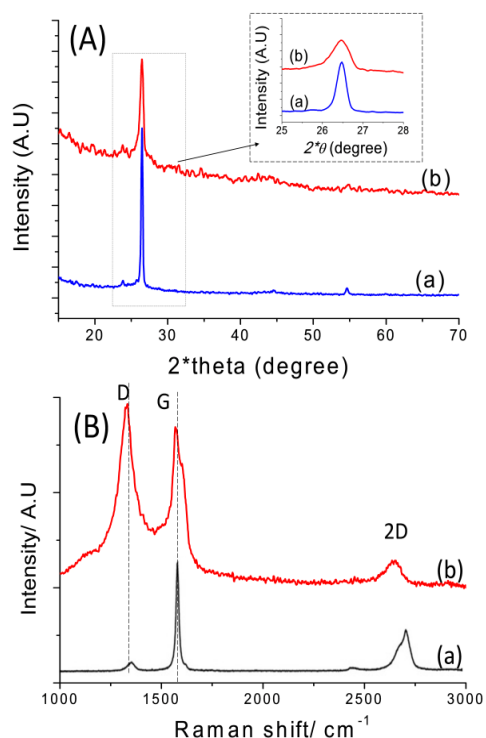
Hình 2: Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp graphen: (A) Ảnh hưởng của môi trường điện ly; (B) Ảnh hưởng của thế áp vào và (C) Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### Đặc trưng sản phẩm graphen

Phổ XRD của graphit điện cực (hình 3A, đường a) cho thấy chỉ có 1 pic nhiễu xạ rất nhọn, sắc nét, cường độ cao ở  $2\theta = 26,5^\circ$  đặc trưng của graphit; và có quan sát được một vài peak phụ ứng với góc  $2\theta$  là  $5^\circ$  và  $12^\circ$  có thể ứng với các tạp chất/phụ gia, tuy nhiên cường độ rất thấp ứng với hàm lượng không đáng kể, kết quả này chứng tỏ độ tinh thể của graphit trong điện cực thải rất cao [3,9,13]. Phổ XRD của mẫu sản phẩm graphen (ở điều kiện  $E = 6\text{V}$ ; 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (hình 3A, đường b) cho thấy vẫn còn peak đặc trưng của graphit ở  $2\theta = 26,5^\circ$  tuy nhiên cường độ thấp hơn, chứng tỏ quá trình xen chèn không làm thay đổi cấu trúc graphit

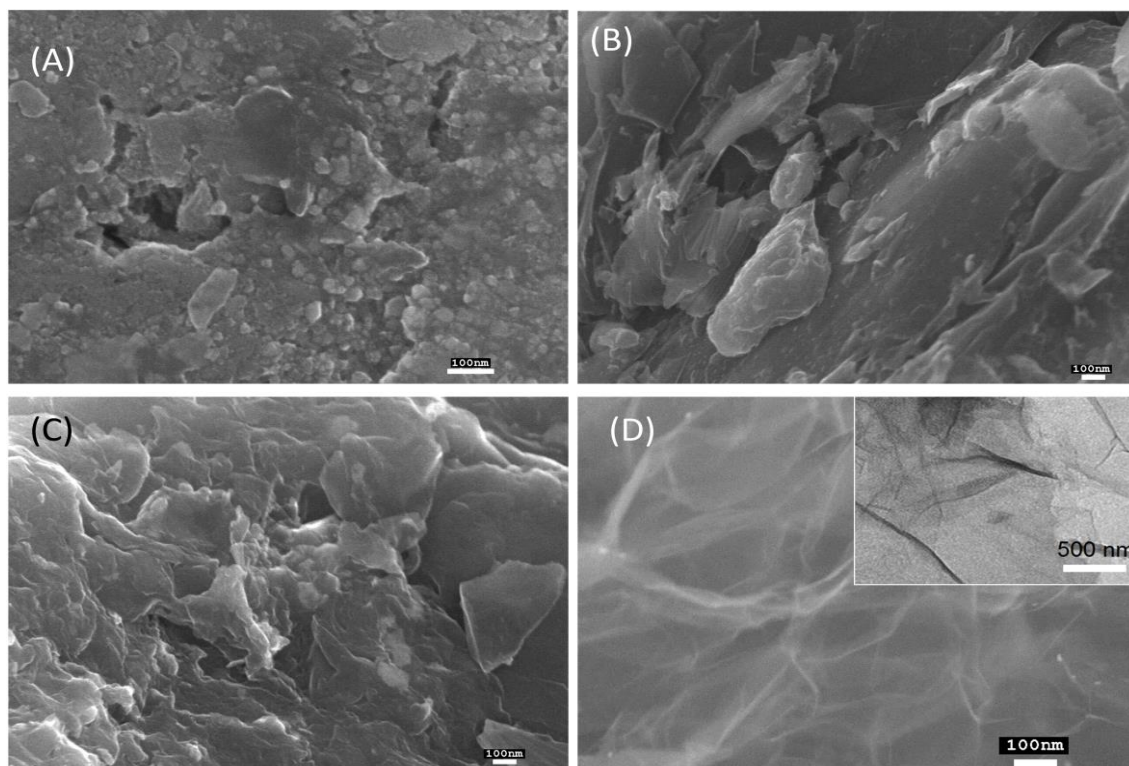
trong vật liệu. Bên cạnh đó có thể quan sát thấy độ rộng của chân peak graphit trong mẫu graphen sản phẩm mở rộng ra rất nhiều so với mẫu graphit điện cực (hình 3A, hình chèn) ngụ ý khoảng cách giữa các lớp graphit đã bị mở rộng do bị chèn các ion sunfat [5-7,9,15]. Phổ Raman của graphit điện cực (hình 3B, đường a) cho thấy có 3 đỉnh đặc trưng, gồm: (i) đỉnh D tại số sóng  $1348\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến các khuyết tật của mạng tinh thể graphit, cường độ đỉnh này rất yếu chứng tỏ mẫu graphit điện cực thải ít khuyết tật; (ii) đỉnh G với cường độ rất mạnh tại  $1572\text{ cm}^{-1}$ , pic này đặc trưng cho cấu trúc mạng tinh thể của graphit, cường độ đỉnh G rất mạnh cho thấy mạng tinh thể graphit có cấu trúc tốt, và (iii) đỉnh 2D tại  $2711\text{ cm}^{-1}$  liên

quan đến quá trình phân tán của các electron và photon trong mạng, có cường độ khá mạnh cho thấy tính dẫn electron trên bề mặt các tấm graphit vẫn rất tốt.



Hình 3: (A) Phổ XRD và (B) Phổ Raman của: (a) graphit điện cực và (b) graphen sản phẩm

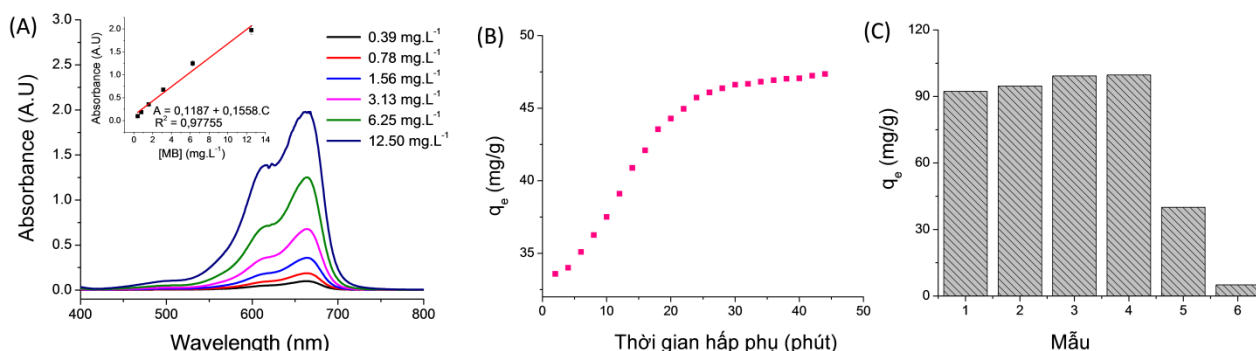
Các kết quả này rất phù hợp với phổ XRD và cùng khẳng định graphit điện cực phế thải vẫn có chất lượng rất tốt, độ tinh khiết, độ tinh thể cao, cấu trúc tinh thể ít bị biến đổi. Trên phổ Raman của graphen sản phẩm (hình 3B, đường b) vẫn cho thấy cả 3 pic D, G và 2D xuất hiện, tuy nhiên có sự biến đổi mạnh so với phổ Raman của graphit ở trên đường a (hình 3B). Đáng chú ý là đỉnh D khá nhọn và rõ ràng, cường độ đỉnh D còn cao hơn cả đỉnh G (hình 3B, đường b). Cường độ các đỉnh G và 2D đều giảm. Các tín hiệu này được gán cho nguyên nhân là do quá trình điện hóa đã oxy hóa cấu trúc C-sp<sup>2</sup> của graphit và gắn các nhóm chức phân cực trên bề mặt graphen từ các liên kết π ban đầu trong mạng lưới graphit làm tăng số lượng liên kết C-sp<sup>3</sup> so với liên kết C-sp<sup>2</sup>[7,8,13-15]. Ảnh SEM (hình 4) cho thấy sự khác biệt về cấu trúc bề mặt của graphit điện cực nguyên dạng (hình 4A) và bột nghiền từ điện cực (hình 4B) so với sản phẩm graphen thu được (hình 4C và hình 4D). Sản phẩm đã xuất hiện các tấm với mức độ tách rời khác và cho thấy độ xốp tăng lên đáng kể so với hình 4A và hình 4B, chứng tỏ quá trình đã tách graphit thành công ra thành các tấm graphen. Graphen chế tạo từ dung dịch điện ly H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hình 4D) cho sản phẩm tách lớp nhiều hơn so với chất điện ly K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hình 4C). Cấu trúc tấm graphen có thể quan sát rõ trên qua ảnh SEM ở hình 4D và ảnh TEM (hình 4D, hình chèn).



Hình 4: Ảnh SEM của: (A) điện cực graphit; (B) bột nghiền từ điện cực graphit; (C) mẫu chế tạo trong dung dịch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và (D) mẫu chế tạo trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hình chèn: ảnh TEM của sản phẩm graphen)

### Khả năng hấp phụ MB của sản phẩm graphen

Hình 5A trình bày phổ UV-Vis của dung dịch MB ở các nồng độ khác và hình chèn cho thấy quan hệ tuyến tính giữa độ hấp thụ ở 665nm ( $A_{665nm}$ ) với nồng độ theo phương trình:  $A_{665nm}(AU) = 0,1558 \times C(\text{mg.L}^{-1}) + 0,1187$ , (1) với hệ số tương quan khá tốt ( $R^2 = 0,978$ ) cho phép sử dụng làm đường chuẩn để xác định nồng độ MB trong các dung dịch sau hấp phụ. Dung lượng hấp phụ MB của mẫu graphen ở thời điểm  $t$  ( $q_t$ ) được tính theo công thức:  $q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m_{\text{graphen}}}$ , (mg/g). Trong đó:  $q_t$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời gian  $t$ ;  $V$  là thể tích dung dịch MB đã dùng (L);  $C_0$ ,  $C_t$  (mg/L) là nồng độ của MB ban đầu và trong dung dịch sau khi hấp phụ thời gian  $t$ . Hình 5B cho thấy trong 20 phút đầu khả năng hấp phụ MB của mẫu là rất tốt, nhưng sau đó chậm dần lại và đạt bão hòa sau khoảng 30 phút (quan sát thấy  $q_t$  vẫn tăng nhưng rất chậm sau 40 phút), điều đó có nghĩa là quá trình hấp phụ có thể kéo dài. Điều này có thể giải thích là do cấu trúc của graphen không chỉ là đơn tấm mà có thể ở dạng đa tấm, thậm chí ở dạng các hạt nên vẫn cấu trúc của chúng có nhiều vi mao quản, và quá trình hấp phụ vào các vi mao quản này khó khăn nên cần nhiều thời gian hơn.



Hình 5: (A) Phổ UV- vis của các dung dịch MB với các nồng độ khác nhau (hình chèn: đường chuẩn xác định nồng độ của MB); (B) Đường cong xác định dung lượng hấp phụ MB theo thời gian của graphen; và (C) Dung lượng hấp phụ cân bằng methylen blue của các mẫu graphen chế tạo (mẫu 1, 2, 3, và 4) và graphit nguyên liệu (mẫu 5 và 6)

### Kết luận

Từ điện cực than chì ZCB thải, chúng tôi đã tái sử dụng thành công để chế tạo ra vật liệu graphen bằng phương pháp điện hóa. Các kết quả khảo sát cho thấy ở môi trường acid, thế áp từ 6-7V cho phép sản xuất graphen có chất lượng tốt. Sản phẩm có dung lượng hấp phụ cân bằng ( $q_e$ ) đối với MB rất tốt, có triển vọng ứng dụng cao làm chất hấp phụ hoặc phụ gia tăng cường dung lượng cho chất hấp phụ để xử lý chất màu hữu cơ nhiễm trong nước. Trong hướng nghiên cứu

Tuy nhiên độ tăng này là rất ít nên có thể khẳng định là hấp phụ MB lên bề mặt các tấm là chủ yếu nên thời gian hấp phụ cân bằng là 45 phút. Dung lượng hấp phụ cân bằng  $q_e$  được dùng để so sánh khả năng hấp phụ của graphen sản phẩm và graphit điện cực nguyên liệu như trên hình 5C. Có thể thấy các mẫu graphen chế tạo có  $q_e$  rất cao, là 92,32; 94,72; 99,32 và 99,73 mg/g lần lượt ứng với các mẫu chế tạo ở điện thế là  $E = 10V$  (mẫu 1);  $E = 8V$  (mẫu 2);  $E = 7V$  (mẫu 3) và  $E = 6V$  (mẫu 4). Kết quả này cho thấy  $E = 6 - 7V$  là thích hợp nhất để chế tạo graphen có chất lượng cao và dung lượng  $q_e$  của các mẫu graphen chế tạo được vượt xa các chất hấp phụ truyền thống như oxid nhôm, bã chè, bã café, chitosan, oxid sắt từ[1,3]. Mẫu bột graphit nghiền mịn từ điện cực pin (mẫu 5) thì dung lượng hấp phụ MB không cao ( $q_e = 40,05$  mg/g) còn nếu để nguyên cực graphit làm chất hấp phụ (mẫu 6) thì  $q_e$  chỉ đạt 5,03 mg/g. Các kết quả này khẳng định việc xen chèn, tách lớp graphit của điện cực graphit phế thải đã tạo graphen thành công và chúng có thể sử dụng trực tiếp hoặc như là nguyên liệu để chế tạo chất hấp phụ có ái lực cao với chất màu nên có tiềm năng ứng dụng rất tốt làm chất hấp phụ và chất tăng cường dung lượng trong chế tạo chất hấp phụ.

tiếp theo chúng tôi sẽ khảo cứu khả năng hấp phụ các họ chất màu anion, nonion cũng như ứng dụng graphen này làm phụ gia tăng cường dung lượng t chế tạo chất hấp phụ nanocomposite để hấp thụ và xử lý nước thải chứa chất màu hữu cơ.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-PC-211.

## Tài liệu tham khảo

- H. V. Tran, L. T. Bui, T. T. Dinh, D. H. Le, C. D. Huynh, A. X. Trinh, *Mater. Res. Express* 4 (2017) Article number 035701. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6096>
- H. V. Tran, T. L. Tran, T. D. Le, T. D. Le, H. M. T. Nguyen, L. T. Dang, *Mater. Res. Express* 6 (2019) Article number 025018. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae55c>
- H. V. Tran, L. T. Hoang, C. D. Huynh, *Chem. Phys.* 535 (2020) Article number 110793. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110793>
- M. S. Samuel, S. S. Shah, V. Subramaniyan, T. Qureshi, J. Bhattacharya, N. D. P. Singh, *Int. J. Biol. Macromol.* 119 (2018) 540-547. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.052>
- T. C. Achee, W. Sun, J. T. Hope, S. G. Quitzau, C. B. Sweeney, S. A. Shah, T. Habib, M. J. Green, *Sci. Rep.* 8 (2018) Article 14525. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32741-3>
- A. Ilnicka, M. Skorupska, P. Kamedulski, J. P. Lukaszewicz, *Nanomaterials* 9 (2019) Article number 971. <https://doi.org/10.3390/nano9070971>
- P. Tripathi, Ch. Ravi Prakash Patel, M. A. Shaz, O.N. Srivastava, *arXiv* (2013) preprint arXiv 1310.7371.
- S. K. Tiwari, A. Huczko, R. Oraon, A. D. Adhikari, G. C. Nayak, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) 556-565. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.016>
- Y. Pei, S. E. Lowe, G. P. Simon, Y. L. Zhong, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 329. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- P. E. Resmi, A. L. Palaniyappan, T. Ramachandran, T. G. S. Babu, *Mater. Today: Proc.* 5 (2018) 16487-16493. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.001>
- K. Allam, A. E.I bouari, B. Belhorma, L. Bih, J. *Water Resour. Prot.* 8 (2016) 358-371. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.83030>
- W. Zhang, L. Y. Zhang, X. J. Zhao, Z. Zhou, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 995-1002. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.144>
- W. Frohs, F. von Sturm, E. Wege, G. Nutsch, W. Handl, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, Wiley-VCH Verlag GmbH. , 2002, p. 721-729.
- I. Roy, G. Sarkar, S. Mondal, D. Rana, A. Bhattacharyya, N. R. Saha, A. Adhikari, D. Khastgir, S. Chattopadhyay, D. Chattopadhyay, *RSC Adv.* 6 (2016) 10557-10564. <https://doi.org/10.1039/C5RA21112C>
- J. Liu, H. Yang, S. G. Zhen, C. K. Poh, A. Chaurasia, J. Luo, X. Wu, E. K. L. Yeow, N. G. Sahoo, J. Lin, Z. Shen, *RSC Adv.* 3 (2013) 11745-11750. <https://doi.org/10.1039/c3ra41366g>
- S. Bandi, S. Ravuri, D. R. Peshwe, A. K. Srivastav, *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 358-369. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.005>