

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Долгальнової Юлії Олексіївни

**Синтез та сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів
силікагелю та природних глин, *in situ* модифікованих
азополімерами для очистки стічних вод**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д. х. н., проф. Савченко І. О.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

З М І С Т

Вступ	3
Розділ I. Літературний огляд.	4
1.1. Видалення важких металів модифікованими глинами	4
1.2. Полімерно-неорганічні композити на основі силікагелю	6
Розділ II. Експериментальна частина.	9
Розділ III. Результати та їх обговорення.	12
Висновки	18
Список використаних джерел	19

ВСТУП

Оскільки світове населення швидко зростає, попит на воду буде поступово збільшуватися, і необхідність в поліпшенні якості води актуальна. Проблеми забруднення води спричинені використанням добрив, інсектицидів, гербіцидів, мила та миючих засобів, а також промисловою діяльністю, включаючи видобуток корисних копалин, гальванічне покриття та інші хімічні галузі. Забруднення води важкими металами, спричинене швидкою урбанізацією та індустріалізацією. Через свою велику кількість та токсичність важкі метали стали серйозною екологічною проблемою. Стійкість важких металів, таких як Cu (II), Hg (II), Pb (II), Cd (II) та Cr (VI), у водному середовищі призвела до численних проблем зі здоров'ям людей і тварин (Elom et al. . 2014)

Одним з найефективніших процесів очищення забрудненої води є адсорбція. Адсорбенти, такі як глинисті мінерали та модифіковані глини, дуже ефективні для видалення іонів важких металів зі стічних вод.

Дана робота присвячена модифікації поверхні сапоніту, кліноптилоліту та силікагелю 5-(*n*-нітро-фенілазо)-8-метакрилоксихінолін шляхом гетерофазної полімеризації *in situ* та вивченню адсорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо іонів токсичних металів.

РОЗДІЛ I. Літературний огляд

1.1. Видалення важких металів модифікованими глинами

Різні вчені провели численні дослідження для вивчення адсорбційних характеристик глини в її обробленому або модифікованому вигляді. Багато видів обробки можуть модифікувати глину з метою збільшення адсорбційної здатності сировини глинистого матеріалу. Важкі іони металів можна ефективно видалити різними методами обробки. Використовуючи колонковий метод було виявлено застосування целюлозно-глинистого біополімерного композиту для ефективної адсорбції хрому з промислових стічних вод. Виявлено, що відсоток адсорбції є максимальним (99,5%) з трьох повторюваних вимірювань, коли кількість адсорбенту знаходилась в межах від 0,5 до 0,6 г. Мезопористий характер цього типу глинистого матеріалу визначали за адсорбцією азоту дослідженням ізотерми, і процес адсорбції відповідав кінетиці другого порядку [1]. В іншому способі обробки був функціоналізований японський вулканічний ґрунт, який називається глиною Акадама солей металів (FeCl_3 , AlCl_3 , CaCl_2 , MgCl_2 та MnCl_2) і нещодавно було тестування на видалення Cr (VI) з водного розчину [2].

Адсорбція показала незначну залежність від рН розчинів у діапазоні від 2 до 8. Найбільш ефективним агентом активації був обраний FeCl_3

Різні параметри, такі як рівноважні ізотерми, кінетика та термодинамічні взаємодії використовувались для адсорбції оксид заліза, Fe (III), з води природними та кислотно-активованими глинами [3]. Це дослідження показало, що адсорбція збільшувалася зі збільшенням рН до тих пір поки Fe (III) не ставав нерозчинним при рівні рН $>4,0$, А активація кислотою підвищувала адсорбційну здатність в порівнянні з необробленими глинами. Поглинання Fe (III) постійно зростало з часом до 300 хв; через 300 хв приріст був незначним. Однак у цьому дослідженні не було встановлено кінетики взаємодій, і не можна запропонувати жодного певного кінетичного

механізму, але кінетика другого порядку виявилася для кращого опису. У нещодавній роботі з'явився новий тип титанової глини (Ti-PILC) насичений йодом калію (KI) синтезований для того, щоб видалити елементарну ртуть (Hg^0) [4]. Порівняно з вихідною глиною або модифікованою глиною, яка насичена KI, Ti-PILC продемонстрував чудову здатність до видалення Hg^0 завдяки більшій площі поверхні BET. Було встановлено, що ефективність видалення Hg^0 було посилено зі збільшенням температури. Природна і модифікована глина була успішно використана для видалення Mn (II) і Cd (II) зі стічних вод за допомогою єдиної металевої системи [5]. Сорбція була швидкою протягом перших 5 хв, і рівновага була досягнута протягом 60 хв. Були два різні механізми адсорбції, проводили спостереження, що може впливати на адсорбцію. Протягом перших 5 хв взаємодії відбувся катіонообмінний механізм, але другий сорбційний механізм міг бути пов'язаний з утворенням внутрішньо сферних поверхневих комплексів. Результати показали, що і Cd (II), і Mn (II) повністю залишилися з 50 мг розчину L^{-1} , коли КІО, прищеплений піролідиндітіокарбаматом амонію, використовували як адсорбент.

Ще одне дослідження видалення Cr (VI) з використанням серійних досліджень було проведено шляхом вивчення адсорбційних властивостей природної червоної глини після модифікації гексадецилтриметиламмоній бромідом (HDTMA). Встановлено, що оптимальний діапазон рН, відповідний максимальній адсорбції Cr (VI) на червоній глині, становить 4-6, 5. [6].

У цьому дослідженні вперше для оцінки адсорбційної поведінки була використана модель з константами розподілу видів H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- і CrO_4^{2-} у фазі адсорбенту. Оптимальний діапазон рН, що відповідає максимальній адсорбції Cr (VI) на червоній глині був 4–6,5. Час контакту між фазами, тобто час необхідний для досягнення рівноваги становив 300 хв для Cr (VI).

Однак численні публікації також представляють результати, що обробка або модифікація не підвищують адсорбційні властивості. Це підтверджує придатність глини в її природному сирому вигляді, а не в модифікованій формі. Три типи місцевих глин, Табук, Баха, і Хайбер, були перевірені на їх здатність адсорбувати Pb (II) із стічної води. Потім глини обробляли соляною кислотою для активації ділянок адсорбції всередині частінок глини. Необроблена глина Табук мала найбільшу адсорбційну здатність приблизно 30 мг свинцю / г глини в порівнянні з такими як Баха та Хайбер глини. Адсорбція кислотно-активованих глин не збільшилася в порівнянні з необробленими глинами [7].

1.2. Полімерно-неорганічні композити на основі силікагелю

Пористі матеріали на основі діоксиду кремнію вважаються перспективними адсорбентами для відновлення води завдяки високій площі поверхні, чітко визначеному регульованому розміру пор та високій адсорбційній здатності.[8, 9] Завдяки їх економічній доцільності, високій тепловій та механічній стійкості, їх можна використовувати як неорганічну тверду речовину матриць в неорганічно-органічних гібридних матеріалах. [10,11] Кілька дослідників зробили внесок у розробку функціоналізованих адсорбентів на основі діоксиду кремнію для видалення важких речовин металів. [12 - 18] Fan та співавтори, функціоналізований на основі Шиффа Pb(II) імпринтований на основі кремнезему органіко - неорганічний гібридний адсорбент для селективного видалення Pb (II) з водного розчину. підготували функціоналізований на основі Шиффа Pb (II) зі слідами кремнезему органічно-неорганічний гібридний адсорбент для селективного видалення Pb (II) з води.[19]

Radi та співавт., описали синтез функціонованих хелат- β кет-енолом фураном частинок діоксиду кремнію (SiNF_n) для селективної адсорбції Cd (II). [20]

Зовсім нещодавно Qihui та співавт., продемонстрували виготовлення функціонованих тіолом мікросфер діоксиду кремнію, легованих квантовими точками CdTe (CQDSM) для ефективної адсорбції Ag⁺. [21]

Поверхня діоксиду кремнію може бути адаптована до різних функціональних груп для підвищення їх селективності щодо конкретних забруднювачів. [22,23] Модифікація може бути досягнута за допомогою пост-синтез щеплення і коконденсації. [24] Постсинтез щеплення пропонує легкий шлях для контролю властивостей поверхні матеріалів та сприяє функціоналізації внутрішніх пор пористих матеріалів, що в кінцевому рахунку допомагає у розробці матеріалів з оптимізованими об'ємними та міжфазними властивостями. [25] Численні органічні функціональні групи, такі як амін, тіол, карбоксилатні, алкилхлоридні та ароматичні функціональні групи були включені за допомогою стратегії щеплення після синтезу. [26-31]

У випадку матеріалів на основі діоксиду кремнію, силанолові групи присутні на поверхні сприяють ковалентному введенню широкого асортименту функціональних груп, які діють як стабільні та ефективні хелатні фрагменти до різних іонів металів. Відмінна адсорбційна властивість металів цих функціоналізованих діоксидів кремнію пояснюється наявністю гетероатомів-донорів електронів, таких як O, S і N у включених функціональних групах. [32,33] Функціоналізація поверхні може бути як одношаровою, так і на основі полімеру.

Результатом функціоналізації поверхні на основі полімеру є вища щільність поверхневої функціональної групи, що, зрештою покращує поглинальну здатність функціоналізованого матеріалу.

Незважаючи на очевидні переваги функціоналізації поверхні на основі полімеру, більшість зусиль у галузі розробки матеріалів для відновлення води були зосереджені на функціоналізації поверхні на основі моношару.

При цьому, ми продемонстрували потенціал полімерного функціоналізованого кремнезему на основі неорганічно органічних гібридних матеріалів для адсорбції Cr (VI). Ланцюги гідрохлориду 2-аміноетилметакрилату наносили на поверхню силікагелю за допомогою методу звичайної радикальної полімеризації (SIcRP), ініційованою поверхнею. Ми також порівняли адсорбційну здатність SG-AEMH з функціоналізованим поліаміном мезопористим діоксидом кремнію MCM-41 (MS-PEI).[34]

Також були досліджені похідні від APTES силікагель на основі аміну, функціоналізований силікагель (SG-APTES) та мезопористий діоксид кремнію (MS-APTES), та порівняні з прищепленими полімерними силікагелями. Результати показують, що SGAEMH та MS-PEI були більш ефективними для адсорбції хрому. Крім того, експериментальні дані підлаштовувались під різні адсорбційні моделі, і були визначені відповідні параметри. Крім того, кінетичний та термодинамічний аналізи були проведені для розуміння механізму процесів адсорбції.

РОЗДІЛ II. Експериментальна частина

Одержання хлорангідриду метакрилової кислоти:

У півлітрову круглодонну колбу додають 44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти та 116 мл (1 моль) хлористого бензоїлу і додають на кінчику шпателя інгібітор гідрохінон. Система складається із колби, холодильника та «павука». Спочатку суміш димиться, потім при нагріванні починає капати в перший прийомник, потім в другий при температурі 80-90 С та третій при температурі 95-97 С. Отримана речовина знаходиться у третьому прийомнику. В результаті реакції виділяються дві речовини хлорангідрид метакрилової кислоти та бензоїнові кислота.



Рис.1.1.1.

Схема одержання хлорангідриду метакрилової кислоти.

Одержання барвника:

В стакані на 250 мл розчиняли 13,81 г (0,1) нітроаніліну в 150 мл H_2O і 40 мл розведеної соляної кислоти(1:1). Прозорий розчин охолоджували до 0 – 1С і по краплинам вводили розчинений 6,9 г (0,1 моль) нітрит натрію в мінімальній кількості води з льодом при інтенсивному перемішуванні. Температура розчину має бути 0 –(-1)С. Після додавання всього нітриту натрію розчин перемішують ще 20 хвилин. В стакані об'ємом 1000 мл розчиняли 14,52 г (0,1 моль) 8-оксихіноліну в 150 мл H_2O і 50 мл розведеної соляної кислоти(1:3). Охолоджували до 0-(-1) С, і при постійному

перемішуванні прикапували з середньою швидкістю одержаний раніше розчин діазосоли. Після додавання всієї діазосоли утворений розчин залишили перемішуватися на 1 годину. Соляну кислоту нейтралізували дрібно розтертим концентрованим розчином карбонату натрію. До виділення коричнево-червоного осаду барвника. Суміш залишили на добу. Після цього, фільтрували, промивали водою і перекристалізовували з етанолу.

Маса чистого барвника: 46,03 г.

Метакрилювання 5-(4-нітро)фенілазо-8-оксихіноліну:

В плоскодонну колбу об'ємом 250 мл вносили 14,7 (0.05 моль) барвника, розчиняли в 100 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ) і доливали 10,1 г (0.1 моль) (13,9 мл) триетиламіну (далі ТЕА). Суміш інтенсивно перемішували і охолоджували. При інтенсивному охолодженні прикапували розчин хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) (9,7 мл в 10 мл ТГФ) протягом 30 хв, при цьому інтенсивно перемішували і охолоджували. Після прикапування перемішували ще 3 години. Розчин з червоного став оранжево-червоним. Розчин залишили на добу. Потім добре відмили водою і знову залишили на добу. Далі фільтрували та сушили.

Вага осаду: 12,52 г

Методики синтезу 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну *in situ* полімеризації на поверхнях носіїв.

Для силікагелю:

В плоскодонну колбу на 250 мл вносимо 4,17 г мономера, 12,52 г силікагелю(у співвідношенні 1:3 до мономера) і 0,209 г динітрилу азобісізомаєсної кислоти(ДИНІЗ), доливаємо 100 мл чистого сухого ТГФ і починаємо розмішувати на магнітній мішалці. Потім час від часу пропускаємо аргон. Нагріваємо при інтенсивному перемішуванні до 60 – 65С

протягом 6 годин. Реакційну суміш залишаємо на добу, відфільтровуємо і сушимо.

Практичний вихід продукту реакції полімеризації – 14,51 г (87%)

Для кліноптилоліту:

В плоскодонну колбу на 250 мл вносимо 4,17 г мономера, 12,52 г кліноптилоліта(у співвідношенні 1:3 мономера до наповнювача) і 0,209 г динітрилу азобісізомасляної кислоти (ДИНІЗ) (5% від ваги мономера), доливаємо 100 мл чистого сухого ТГФ і починаємо розмішувати на магній мішалці. Потім час від часу пропускаємо аргон. Нагріваємо при інтенсивному перемішуванні до 60 – 65 С протягом 6 годин.

Практичний вихід продукту реакції полімеризації – 12,40 г (74,2 %)

Для сапоніту:

В плоскодонну колбу на 250 мл вносимо 4,17 г мономера, 12,52 сапоніта (у співвідношенні 1:3 мономера до наповнювача) і 0,209 г динітрилу азобісізомасляної кислоти (ДИНІЗ) (5% від ваги мономера), доливаємо 100 мл чистого сухого ТГФ і починаємо розмішувати на магнітній мішалці. Потім час від часу пропускаємо аргон. Нагріваємо при інтенсивному перемішуванні до 60 – 65 С протягом 6 годин.

Практичний вихід продукту реакції полімеризації – 13,39 (80%)

РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У попередній роботі на кафедрі [79] було проведено *in situ* іммобілізацію полі[4-метакроїлоксі-(4'-карбоксі)-азобензену] (композит 1), полі[4-метакроїлоксі-(4'-карбоксі-3-хлор)-азобензену] (композит 2) та полі[(4-метакроїлоксі-(4'-карбоксі-2'-нітро)-азобензену] (композит 3) на поверхні силікагелю. Сорбційні характеристики синтезованих матеріалів щодо іонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III) досліджували в статичному режимі. Факт іммобілізації даних мономерів на поверхні силікагелю встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного та модифікованого полімером носія.

Синтезовані композити повинні проявляти сорбційну здатність до іонів перехідних металів за рахунок участі в процесах комплексоутворення атомів азоту, азогруп, атомів кисню та карбоксильних груп. Для підтвердження цих міркувань досліджували сорбцію іонів Cu (II) і Fe (III), які мають високу спорідненість до азотовмісних лігандів. Також були проведені аналізи сорбції іонів Pb (II), які утворюють комплекси переважно з атомами кисню.

Йон	Сорбційна ємність							
	Немодифікований силікагель		Композит 1		Композит 2		Композит 3	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Fe(III)	0.008	0.49	0.016	0.89	0.016	0.89	0.016	0.89
Pb(II)	0.002	0.41	0.005	1.03	0.007	1.45	0.010	2.13
Cu(II)	0.006	0.38	0.012	0.77	0.009	0.58	0.086	5.50

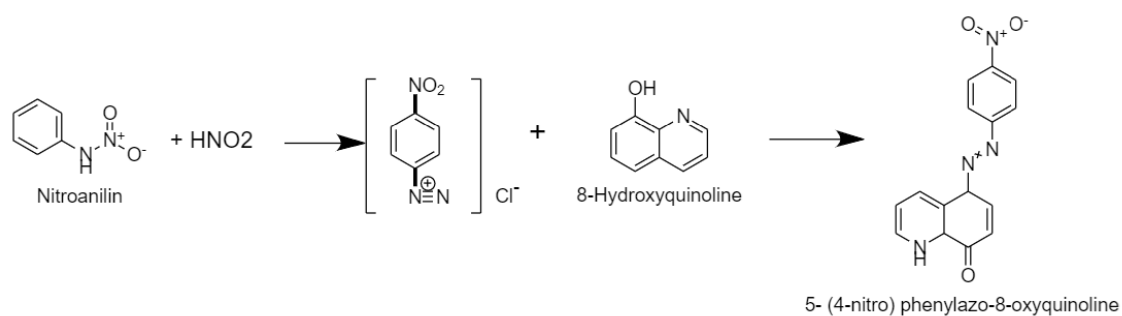
Таблиця 1 – Порівняння сорбційних ємностей для іонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III), вихідного силікагелю та синтезованих композитів

Як впливає із таблиці 1, сорбційні властивості всіх синтезованих композитів для іонів Fe (III) у водному середовищі практично однакові, і їх сорбційна ємність в 2 рази більше, ніж у вихідного силікагелю. Найкращі сорбційні властивості щодо йонів Pb (II) та Cu (II) виявлені у силікагелю, модифікованого полі[(4-метакроїлокси-(4'-карбокси-2'-нітро)-азобензену] (композит 3), сорбційна ємність для іонів Pb (II) становить 0,01 ммоль/г, а для іонів Cu (II) - 0,086 ммоль/г. Таким чином ємність щодо йонів Pb (II) виросла у 5 разів, а у випадку Cu (II) у 14 разів. Це є результатом введення нітрогрупи в азополімер, яка була додатковим лігандом в процесах комплексоутворення на твердій поверхні композиту.

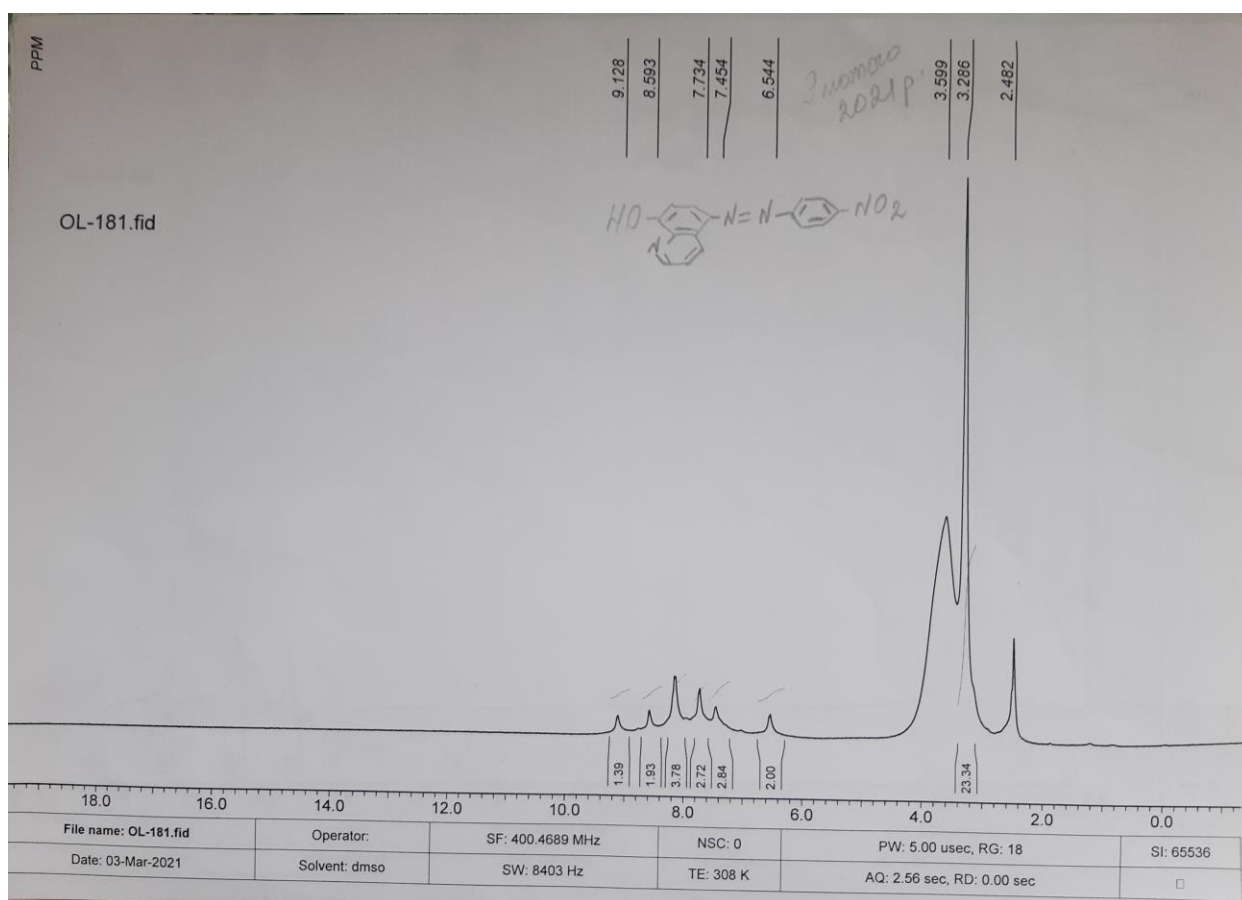
Нашою метою було одержання полімерно-неорганічних композитів на основі природних глин та силікагелю шляхом *in situ* полімеризації нового мономеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін. Наявність азогрупи та азоту в ядрі оксихіноліну сприяє підвищенню адсорбційної ємності полімерно-неорганічних композитів, так як оксихінолін це чудовий комплексоутворювач. Завдяки ньому йони важких металів зв'язуються з композитом і вилучаються із забрудненої води.

У попередній роботі азономер показав найкращий результат з підвищення адсорбційної ємності модифікованого неорганічного носія. Відповідно в даній роботі синтезувано мономер, який містить одночасно азогрупу, оксихінолін та нітрогрупу - 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін.

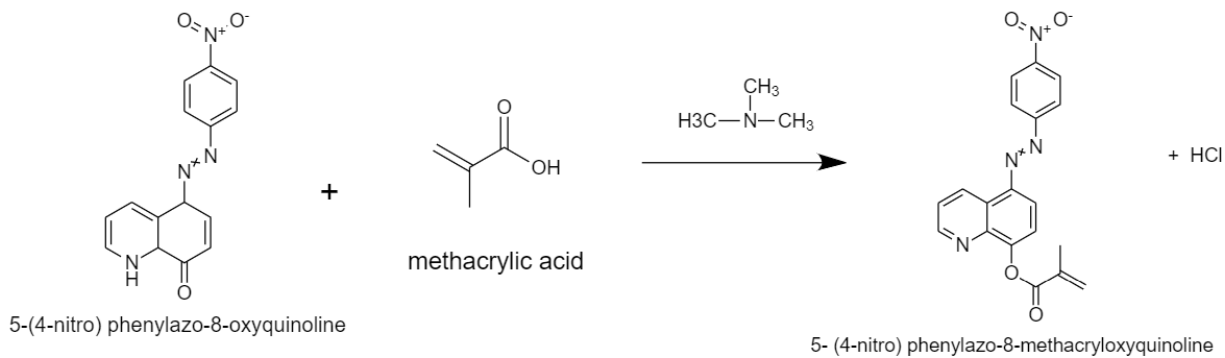
Спочатку синтезували азобарвник 5-(4-нітро)фенілазо-8-оксихінолін реакцією діазотування та реакцією азосполучення.



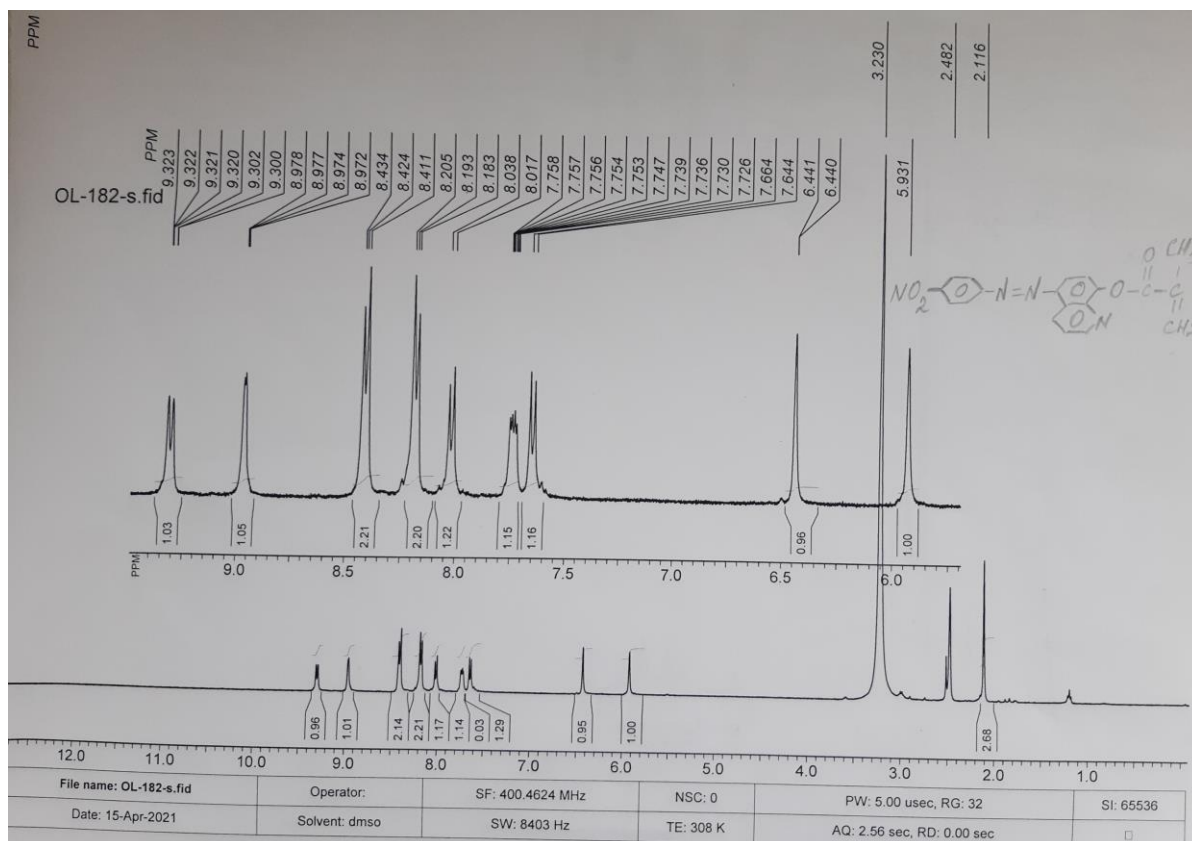
Факт утворення азобарвника був підтвержений методом ПМР спектроскопії.



Синтез мономеру було проведено за реакцією ацилювання хлорангідриду метакрилової кислоти в присутності триетиламіну, як акцептора хлороводню в тетрагідрофурані.



Факт утворення мономеру був підтверджений методом ПМР спектроскопії.



Поява 3 сигналів в спектрі мономера метакрильної групи (3+2 протонів) CH₂ групи і метильної групи. Утворився чистий мономер.

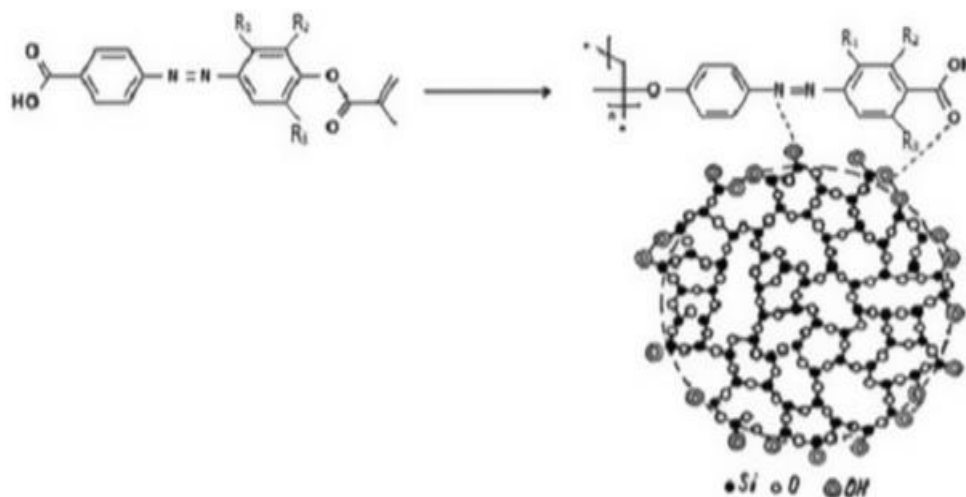
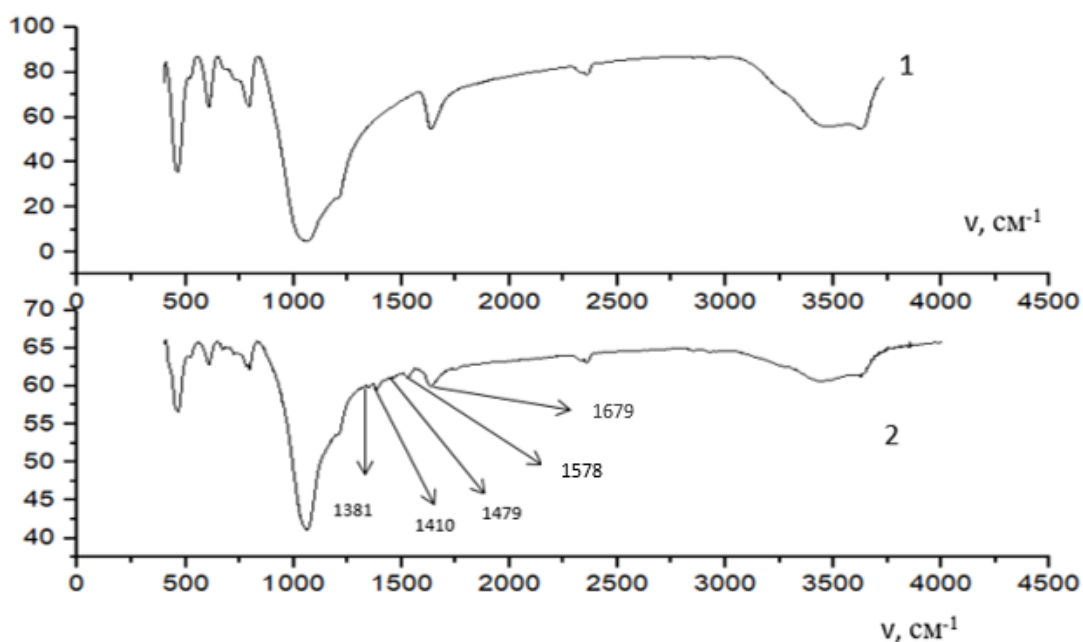


Рис.1.1.2 Схема *in-situ* полімеризації азономерів

Факт іммобілізації -(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну на поверхнях кліноптилоліту, сапоніту та силікагелю підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідних та модифікованого полімером мінералів, які зображені на рис. 3.2.1 - 3.2.3.



Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів синтезованих композитів та їх вихідних мінеральних носіїв засвідчує, що у спектрах усіх цих композитів, на відміну від вихідних мінералів, спостерігається ряд нових смуг поглинання.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом гетерогенної полімеризації здійснено модифікацію сапоніту, клиноптілоліту та сілікагелю *in situ* іммобілізованих 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном
2. Факт закріплення полімеру на поверхні встановлено шляхом ІЧ спектроскопії.

Список використаної літератури

1. A.S.K. Kumar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 58–69
2. M. Ji, X. Su, Y. Zhao, W. Qi, Y. Wang, G. Chen, Z. Zhang, Effective adsorption of Cr(VI) on mesoporous Fe-functionalized Akadama clay: optimization, selectivity, and mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 128–136.
3. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption* 12 (2006) 185–204
4. B. Shen, J. Chen, S. Yue, Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine, *Microporous Mesoporous Mater.* 203 (2015) 216–223
5. S.M.D. Bosco, R.S. Jimenez, C. Vignado, J. Fontana, B. Geraldo, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, *Adsorption* 12 (2006) 133–146
6. A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik, Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 140–150
7. S.A. Al-Jlil, F.D. Alsewailem, Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 671–674.
8. R. Wang, X. Shi, H. Wang and C. Lei, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 1454–1463. The Strengthening Role of the Amino Group in Metal–Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption
9. O. Gunduz, M. Yetmez, M. Sonmez, M. Georgescu, L. Alexandrescu, A. Ficai, D. Ficai and E. Andronescu, *Curr. Top. Med. Chem.*, Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents 2015, 15, 1501–1515.
10. B. Samiey, C.-H. Cheng and J. Wu, *Materials*, Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review 2014, 7, 673
11. H.-T. Fan, Q. Tang, Y. Sun, Z.-G. Zhang and W.-X. Li, *Chem. Eng. J.*, 2014, 258, 146–156.
12. E. Repo, J. K. Warchoń, A. Bhatnagar and M. Sillanpää, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 358, 261–267.

13. M. K. Dinker and P. S. Kulkarni, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 2521–2540.
14. H.-T. Fan, Y. Sun, Q. Tang, W.-L. Li and T. Sun, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2014, 45, 2640–2648.
15. S. Hou, X. Li, H. Wang, M. Wang, Y. Zhang, Y. Chi and Z. Zhao, *RSC Adv.*, 2017, 7, 51993–52000.
16. V. B. Cashin, D. S. Eldridge, A. Yu and D. Zhao, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2018, 4, 110–128.
17. W. Yang, P. Ding, L. Zhou, J. Yu, X. Chen and F. Jiao, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 282, 38–45.
18. B. Akhavan, K. Jarvis and P. Majewski, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 4265–4274.
19. H.-T. Fan, X.-T. Sun and W.-X. Li, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, 72, 144–155.
20. S. Radi, S. Tighadouini, M. El Massaoudi, M. Bacquet, S. Degoutin, B. Revel and Y. N. Mabkhot, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 2915–2925.
21. S. Qihui, L. Man, Y. Dongdong, G. Hanliang, L. Yan, L. Xiaoyang and Z. Jianguang, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2018, 65, 591–596.
22. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 3216–3251.
23. M. K. Dinker and P. S. Kulkarni, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 2521–2540.
24. W. J. Hunks and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3716–3724.
25. D. Bruhwiler, *Nanoscale*, 2010, 2, 887–892.
26. H. Ritter and D. Bruhwiler, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 10667–10674
27. J. Yuan, D. Wan and Z. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 17156–17160
28. S. Egodawatte, A. Datt, E. A. Burns and S. C. Larsen, *Langmuir*, 2015, 31, 7553–7562.
29. A. Imyim, C. Thanacharuphamorn, A. Saithongdee, F. Unob and V. Ruangpornvisuti, *Desalin. Water Treat.*, 2015, 1–10.
30. T. Ogata, H. Narita and M. Tanaka, *Hydrometallurgy*, 2015, 152, 178–182
31. R. Karthik and S. Meenakshi, *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 1, 37–45.
32. F. Makavipour and R. M. Pashley, *Chem. Eng. J.*, 2015, 262, 119–124.
33. X. Li, B. Shi, Y. Wang, M. Li, Y. Liu, L. Gao and L. Mao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, 214, 15–22

34.S. Nayab, A. Farrukh, Z. Oluz, E. Tuncel, S. R. Tariq, H. u. Rahman, K. Kirchhoff, H. Duran and B. Yameen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 4408–4417.