

DOKUMEN HKI/PATEN

## **KARYA CIPTA**

### **JUDUL**

TEKNOLOGI TEPAT GUNA KATALIS OKSIDA LOGAM AKTIF  
NANOMULTISCALE (ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub> DAN KOMPOSITNYA)  
UNTUK APLIKASI PENANGANAN LIMBAH CAIR DI SUMATERA  
BARAT

Pencipta :

**Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si.**

**Miftahul Khair, S.Si, M.Sc., Ph.D.**

**UNIVERSITAS NEGERI PADANG**

TAHUN 2020

**TEKNOLOGI TEPAT GUNA KATALIS OKSIDA LOGAM AKTIF  
NANOMULTISCALE (ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub> DAN KOMPOSITNYA) UNTUK  
APLIKASI PENANGANAN LIMBAH CAIR DI SUMATERA BARAT**

**Dr. Rahadian Zainul, S.Pd dan Miftahul Khair, S.Si, M.Sc., Ph.D.**

Universitas Negeri Padang

**PENDAHULUAN**

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi saat ini mendorong tumbuhnya perindustrian. Industri tekstil merupakan salah satu industri yang berkembang pesat di Indonesia. Produk tekstil yang dihasilkan dari industri tekstil ini merupakan salah satu bahan pokok yang banyak dibutuhkan masyarakat, memegang peranan penting dalam sistem ekonomi nasional dan sampai sekarang industri tekstil merupakan salah satu andalan dalam meningkatkan devisa negara. Industri tekstil ini memiliki segi positif dan juga segi negatif. Segi negatif yang dihasilkan dari industri tekstil salah satunya yaitu limbah yang dihasilkan dapat mencemari lingkungan(1; 2). Salah satu limbah yang dihasilkan yaitu berupa limbah cair zat warna(3; 4). Akumulasi dan distribusi berbagai logam berat yang mencemari lingkungan baik perairan maupun tanah pertanian serta makanan, telah terjadi dalam rentang lama hingga saat ini(5-67). Umumnya limbah cair zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil merupakan senyawa organik *non-biodegradable* yang menyebabkan pencemaran lingkungan terutama perairan(68). Limbah cair zat warna yang dihasilkan dari limbah industri tekstil ini sangat berbahaya bagi makhluk hidup terutama pada manusia. Misalnya, limbah zat warna, rhodamin(69).

Metode alternatif yang lebih efektif, relatif lebih murah, mudah diterapkan serta ramah lingkungan yang sedang dikembangkan adalah metode fotodegradasi dengan menggunakan semikonduktor fotokatalis. Fotokatalis adalah fotoreaksi yang

dipercepat dengan penggunaan katalis. Saat ini telah dikenal teknologi fotokatalis untuk fotodegradasi polutan menggunakan material oksida yang dapat diaktifkan dengan bantuan energy dari sinar UV. Pada oksida fotokatalis, penyinaran cahaya *ultra-violet* (UV) akan memberikan energi yang dapat digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron dan lubang (*hole*). Pasangan elektron-*hole* ini selanjutnya berdifusi ke permukaan partikel oksida yang kemudian mengoksidasi dan mereduksi polutan-polutan. Proses fotokatalis dapat memecah berbagai senyawa organik menjadi karbondioksida, air dan garam-garam mineral sebagai produk degradasi.

Salah satu caranya adalah dengan membuat keramik aktif yang dilapisi dengan film fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi dengan logam tertentu, sehingga dapat mendegradasi pengotor organik yang menyebabkan air rawa gambut berwarna merah kecoklatan.

Keramik yang dibuat berasal dari sisa potongan industri keramik, baik rumah tangga maupun industri. Hal ini akan dapat meningkatkan added value (nilai tambah) dan menjadikan nilai ekonomis dari limbah industri keramik. Tentunya, dengan pemakaian sisa potongan keramik yang tak terpakai, dijadikan keramik aktif yang mempunyai nilai tambah, dan menjadi salah satu alternatif dalam pencegahan masalah lingkungan perairan rawa gambut.

Dari studi pendahuluan yang telah peneliti lakukan,  $\text{TiO}_2$  telah memberikan hasil yang baik untuk mendegradasi asam humat dalam air rawa gambut, sehingga air rawa gambut menjadi bersih.

Penekanan dan pengembangan riset dilakukan mendekati pola fotosintesis artifisial(70), yakni aspek terapan yang murah (ekonomis), ramah (ekologis), berkelanjutan (sistemis) dan berkelimpahan. Aspek ini dapat dilakukan dengan mendekati aspek termodinamika keadaan standar, tanpa modifikasi yang signifikan, dan menggunakan sumber sumber yang tersedia alami di alam, sehingga murah dan mudah didapatkan. Fokus ini menjadikan modifikasi katalis dan disain reaktor

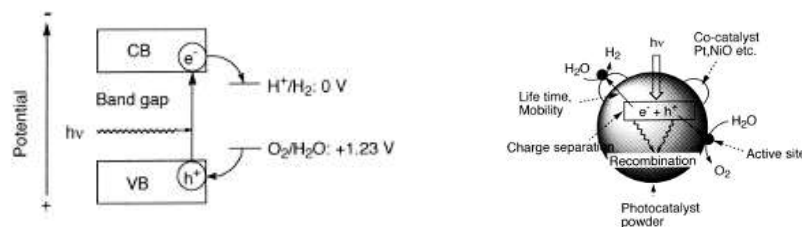
menjadi riset menarik dan aplikatif. Riset ini diajukan sebagai riset Produk Terapan pada Universitas Negeri Padang pada tahun 1 dan berubah menjadi Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi Terapan pada tahun ke-2. Hal ini karena sejalan dengan Rencana Strategis Riset Unggulan dalam bidang Sains Teknologi dan Rekayasa, khususnya dalam bidang Konversi Energi Terbaru dan Terbarukan.

Tinjauan pustaka tidak lebih dari 1000 kata dengan mengemukakan *state of the art* dan peta jalan (*road map*) dalam bidang yang diteliti. Bagan dan *road map* dibuat dalam bentuk JPG/PNG yang kemudian disisipkan dalam isian ini. Sumber pustaka/referensi primer yang relevan dan dengan mengutamakan hasil penelitian pada jurnal ilmiah dan/atau paten yang terkini. Disarankan penggunaan sumber pustaka 10 tahun terakhir.

## TINJAUAN PUSTAKA

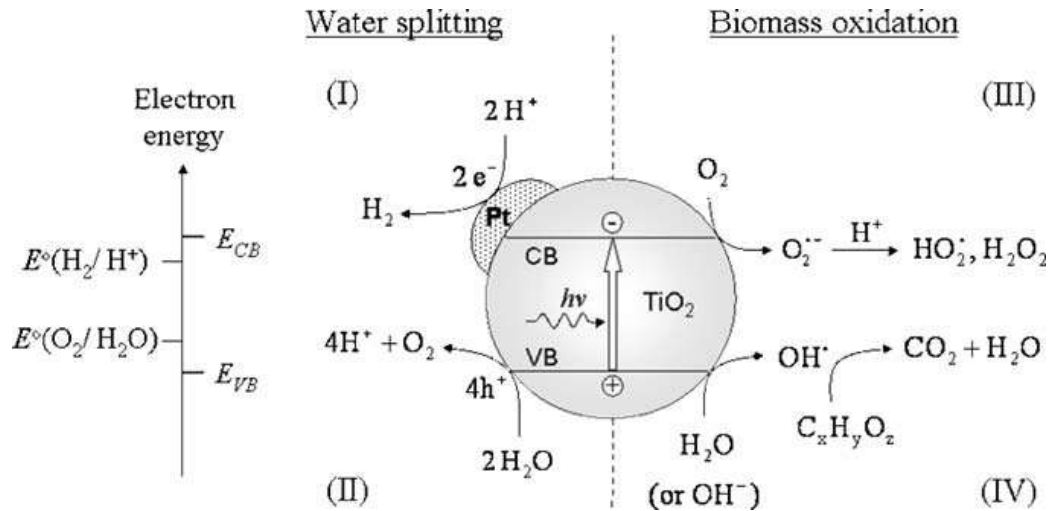
### 2.1 Disain Katalis Oksida Logam

Semikonduktor merupakan material fotokatalis yang memiliki pita valensi (VB) dan pita konduksi (CB) dengan jarak tertentu yang disebut band gap (BG). Reaksi(71) yang terjadi dapat diinisiasi oleh foton( $h\nu$ ) seperti pada gambar 2. Faktor band gap(72) menentukan besarnya energy yang diperlukan untuk eksitasi dari VB ke CB sebagaimana terlihat pada gambar 2. Reaksi terjadi pada sisi aktif pada semikonduktor seperti gambar 2.



Gambar 2. Skema eksitasi VB ke CB<sup>(72)</sup> dan tahapan pemisahan muatan dan sisi aktif fotokatalis<sup>(72)</sup>

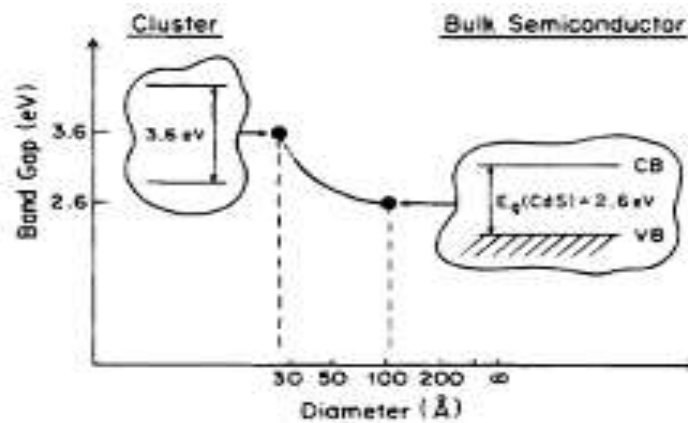
Pembelahan air terjadi melalui fotosplitting yang diinisiasi dengan terbentuknya  $e^-$  pada pita konduksi dan hole pada pita valensi. Keadaan intermediate ini menjadi kunci proses transformasi produk rekombinasi sehingga terbentuknya gas hydrogen dan oksigen, sebagaimana skema pada gambar 3<sup>(73)</sup> dan gambar 4<sup>(71)</sup>.



Gambar 3. Representasi skematis dari pembelahan air, oksidasi biomassa ( $C_xH_yO_z$ ) dan reaksi foto-reformasi atas fotokatalis  $PtTiO_2$  yang diiradiasi. Produksi hidrogen (I) dan oksigen (II) dari pembelahan air berlangsung di bawah kondisi anaerasi dan dicapai dengan foto yang dihasilkan elektron maupun hole. Oksidasi dari senyawa organik berlangsung dengan adanya oksigen (udara) dengan partisipasi dari hole yang dihasilkan, dan pada akhirnya menyebabkan produksi  $CO_2$  dan  $H_2O$  (IV). Ini disertai dengan terpakainya elektron yang dihasilkan melalui *chemisorbed* oksigen (III). Proses pembentukan kembali inilah yang menjadi pertimbangan dalam produksi hidrogen (I) melalui fotoinduksi dan oksidasi komponen komponen organik dan turunannya (IV) pada kondisi anaerasi<sup>(73)</sup>

Modifikasi semikonduktor dimaksudkan untuk mendapatkan  $BG$  rendah, sehingga proses eksitasi electron tidak memerlukan  $E_g$  yang besar. Efek ukuran partikel semikonduktor akan berpengaruh pada  $BG$ <sup>(71)</sup>, seperti pada gambar 5 a. Pada

kondisi gugusan, semikonduktor memiliki  $B_g = 3,6$  eV, dibandingkan pada keadaan bulk/ruah (lebih besar) yakni 2,6 eV, terlihat pada keadaan bulk berdampak turunya BG semikonduktor. Modifikasi juga dapat dilakukan dengan menggunakan logam/metal (komposit) sebagai perangkat electron seperti gambar 5 b. dan gambar 5 c., dan proses rekombinasi e ke hole lebih lama, efek ini dikenal sebagai *scavenger effect* atau *trapping*<sup>(71)</sup>.



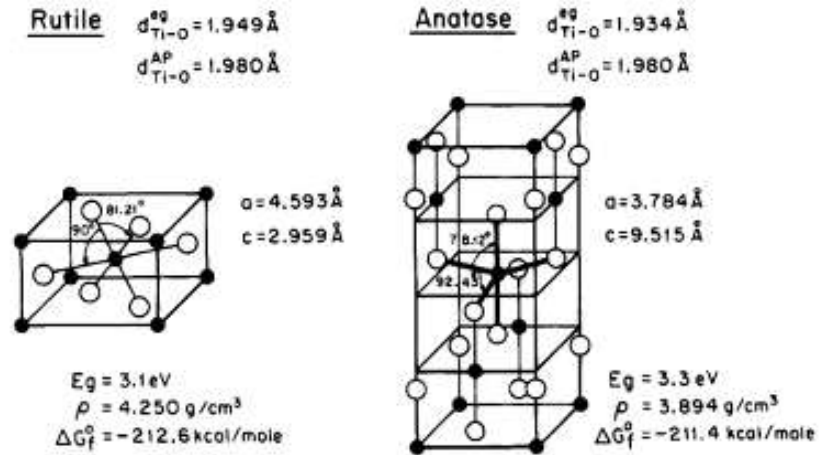
Gambar 5. pengaruh ukuran semikonduktor terhadap pergeseran BG

Beberapa material komposit telah diteliti kemampuan fotoreaksinya dengan modifikasi semikonduktor untuk mendapatkan BG yang rendah sebagaimana pada table 1 a. Kemampuannya juga dihubungkan dengan kemampuan semikonduktor dalam menghasilkan oksigen dan hydrogen melalui fotosplitting air. Namun, material semikonduktor dengan BG yang rendah<sup>(74)</sup> juga memiliki kelemahan. Pertama, BG yang rendah sering tidak stabil dalam air dan terkadang larut oleh eletrolit. Kedua, sel PV-EC harus diboosting dengan energi luar atau perbedaan kimia seperti pH antara katoda dan anoda, seperti terlihat pada gambar 5.

Band Gap (Bg) untuk berbagai logam dan persenyawaannya (biner) telah ditelaah<sup>(75)</sup>. Beberapa senyawa biner dengan nilai band gap yang berbeda beda, berdasarkan stokiometri persenyawaannya. Pada beberapa senyawa perbedaan disebabkan oleh struktur yang dimilikinya. Material yang memiliki energy gap ( $E_g$ ) antara 0 – 3 eV atau 4 eV, disebut semikonduktor, sedangkan bila memiliki

$E_g$  antara 4-12, maka disebut insulator. Sifat listrik dan optic material semikonduktor bergantung kepada  $E_g$ <sup>(75)</sup>.

Band gap dapat diukur dengan metode spektroskopi dan konduktiviti. Bg dapat dihasilkan dari spectra absorpsi dan refleksi dari pengukuran fotokonduktiviti. Dapat juga dari energy aktivasi termal pada pengukuran konduktivitas listrik<sup>(75)</sup>.



Gambar 6. Struktur  $TiO_2$  berbentuk Rutil dan Anastase<sup>(71)</sup>

Misalnya,  $TiO_2$  memiliki struktur Kristal berbentuk rutil dan anastase. Pada  $TiO_2$  rutil,  $E_g = 3,1 \text{ eV}$ , dan pada struktur anastase,  $E_g TiO_2$  adalah  $3,3 \text{ eV}$  seperti terlihat pada gambar<sup>(71)</sup>. Karena perbedaan struktur, memberikan sifat optic dan sifat elektrik yang berbeda pula.

## 2.2. Transformasi Limbah Cair Asam Humat

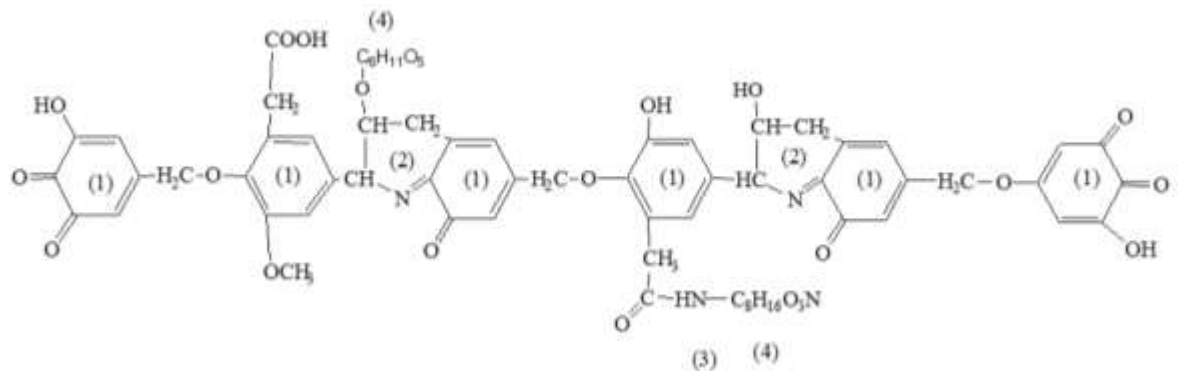
Menurut Tan (1991) bahan organik tanah dibedakan menjadi dua kelompok besar yaitu bahan tak terhumifikasi dan bahan terhumifikasi. Bahan tak terhumifikasi adalah senyawa-senyawa organik dalam tanaman dan organisme lain yang telah dikenal selama ini seperti karbohidrat, asam amino, protein, lipid, asam nukleat dan lignin. Sedangkan bahan terhumifikasi adalah senyawa-senyawa organik yang merupakan hasil akhir dekomposisi bahan tanam dalam tanah, atau sekarang lebih dikenal dengan senyawa humat.

Secara umum, Aiken et al (1985) membagi senyawa humat yang sering terdapat pada air rawa gambut menjadi tiga fraksi utama :

- Humin yaitu senyawa humat yang tidak larut dalam air pada semua nilai pH.
- Asam humat yaitu fraksi yang tidak larut dalam air bila pH , 2, tetapi menjadi larut bila pH ditingkatkan.
- Asam fulvat, merupakan fraksi senyawa humat yang larut dalam air pada semua nilai pH.

Pada mulanya Berzelius (1830) memberi nama asam krenik dan hipokrenik untuk asam fulvat, tetapi Oden (1912) mengubahnya menjadi asam fulvat. Sementara Mulder (1840) memberikan nama lain untuk asam humat yaitu asam ulmat (Tan, 1991)

Secara sederhana, Miller (1990) mendefinisikan asam humat sebagai campuran material organik berwarna coklat kehitaman yang dapat diekstrak dari tanah dengan basa dan diendapkan dengan asam. Sedangkan Stevenson (1985) secara kimiawi mendefinisikan asam humat sebagai misel polimer alami dengan struktur dasar yang mengandung cincin aromatik dari di- atau trihidroksi-fenol dengan tiga jembatan  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-S-$ ,  $-N=$ , serta mengandung gugus OH bebas dan ikatan ganda dari kuinon. (gambar 1)



Gambar 1. Struktur Asam Humat menurut Dragunov's



Road Map Riset ini adalah sebagai berikut :



## METODE

Penelitian mengenai modifikasi katalis dan disain Reaktor sebagai transformator limbah merupakan riset menarik dan perlu dikembangkan. Riset ini sangat potensial dikarenakan masalah limbah dan pencemaran menjadi problem

saat ini dan masa mendatang. Oleh karena itu diperlukan suatu metode komprehensif dalam penuntasan masalah ini. Salah satu bagian terpenting dari riset ini, pemecahan persoalan limbah cair dengan melakukan pendekatan integratif antara modifikasi katalis oksida oksida logam dengan reaktor yang menjadi wadah proses transformasi limbah. Bagaimanakan proses ini dilakukan dengan menitikberatkan aspek ramah lingkungan (*ecology approach*) dan tanpa melupakan aspek biaya rendah (*low cost approach*).

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan Katalis oksida logam dengan kemampuan kinerja yang efisien dan efektif untuk membantu proses transformasi limbah cair yang terjadi Sumatera Barat. Proses ini berlangsung dengan sebuah reaktor yang didisain secara paripurna untuk mendapatkan kemampuan transformasi yang unggul dan berdaya saing, sehingga produk terapan reaktor ini akan bernilai paten dan bermanfaat untuk pemecahan persoalan limbah cair khususnya, dan persoalan lingkungan secara luas.

Urgensi Penelitian ini untuk menjawab pertanyaan sebagai berikut :

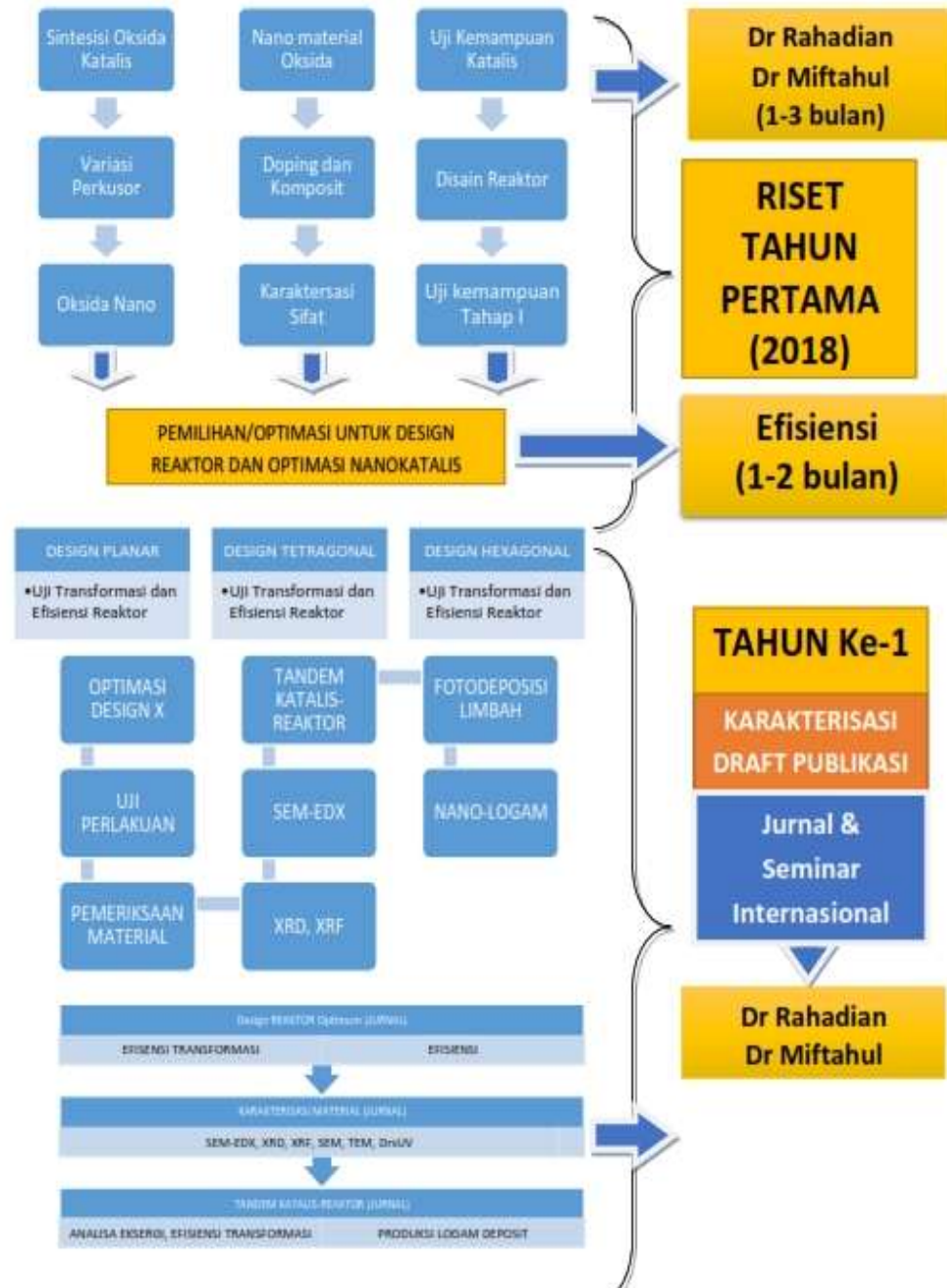
1. Bisakah katalis oksida oksida logam yang dimodifikasi menghasilkan kemampuan transformasi terhadap limbah cair yang ada di Sumatera Barat
2. Bagaimanakah proses modifikasi katalis oksida oksida logam ZnO, CuO dan TiO<sub>2</sub> tersebut dapat dilakukan sehingga mendapatkan katalis berukuran nanomaterial, sehingga dapat diterapkan pada reaktor limbah cair di Sumatera Barat
3. Bagaimanakah rancangan/design Reaktor yang paling mumpuni untuk menghasilkan kemampuan transformator terhadap limbah cair di Sumatera Barat

Tahapan akhir dari riset ini, dilakukan aspek sinergitas antara katalis yang dimodifikasi dengan reaktor yang telah didisain dengan menggunakan Disain Expert sehingga diperoleh optimasi tandem kedua proses yang terpisah. Hal ini

dilakukan karena proses integratif dalam penelitian merupakan kunci utama dalam keberhasilan penelitian Produk terapan ini nantinya.

Diagram Alur Kerja adalah sebagai berikut :

**Riset Tahun Pertama (2018)**



Penelitian ini dilakukan pada beberapa tempat yakni : Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang (Pembuatan Reaktor), Laboratorium Teknik Mesin Universitas Andalas (Pengukuran SEM-EDX), Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang (Pengukuran XRF dan DTA), Laboratorium Fisika FMIPA Universitas Negeri Padang (Pengukuran XRD), Laboratorium Kimia Universitas Negeri Padang (Pengukuran DrsUV), Laboratorium Kimia Material dan Nanomaterial FMIPA Universitas Andalas (Sintesis Nanomaterial Katalis).

### **Penyiapan Katalis Oksida Logam dan Nano Oksida**

Sintesis nanomaterial Oksida ( $ZnO$ ,  $CuO$  dan  $TiO_2$ ) melalui Sol Gel Process

### **Perancangan dan Pembuatan Reaktor Transformasi Limbah Cair (Disain berbentuk Dinding)**

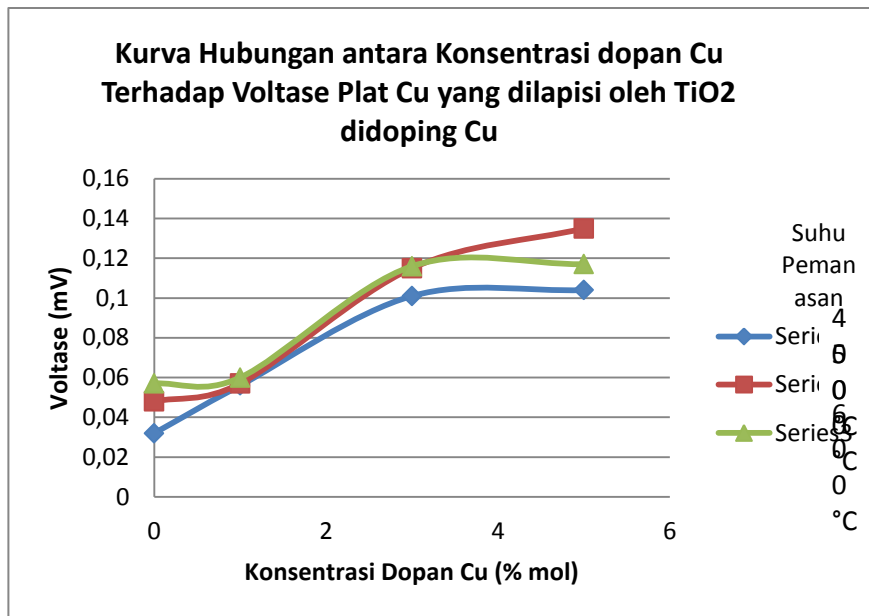
- a. Proses ini meliputi Drafting gambar atau sketsa dan perhitungan
- b. Perakitan wadah reaktor
- c.

Riset Tahun ke-2 (Lanjutan)

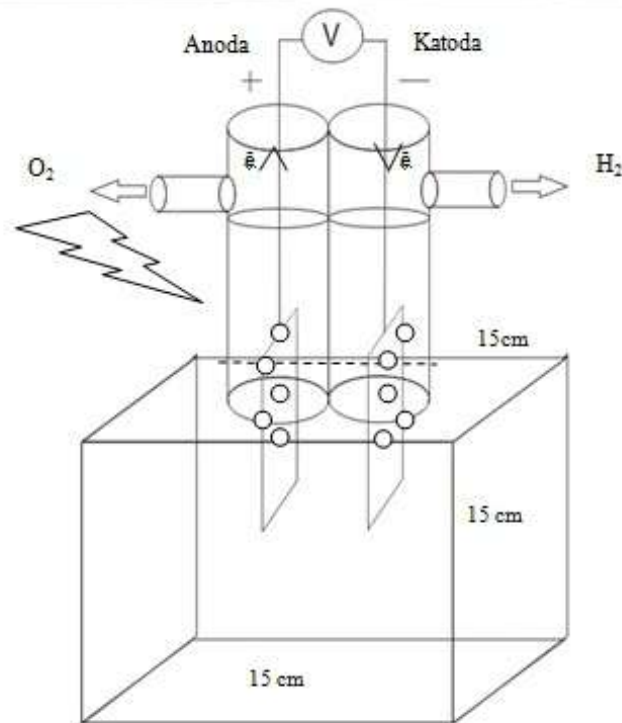
### **Disain dan Produk Berupa Komposisi Doping Katalis dan Reaktor**

1. Dihasilkan beberapa Komposisi Katalis dengan berbagai metode. Pada pembuatan Katalis  $ZnO-CuO$  dihasilkan beberapa variasi komposisi. Pada pembuatan Nano Katalis  $TiO_2-CuO$  dengan berbagai variasi. Pengujian dilakukan pada Katalis tahun pertama pada Detergen, dan pada tahun kedua pada air gambut.
2. Dihasilkan beberapa Reaktor Katalis untuk pengujian material. Reaktor didisain dengan beberapa Disain, mulai disain statis hingga disain mobile. Juga dikembangkan dengan aplikasi pada dinding reaktor untuk mendapatkan keramik aktif (yang dilapisi  $TiO_2$ ) yang bisa diaplikasikan pada limbah cair

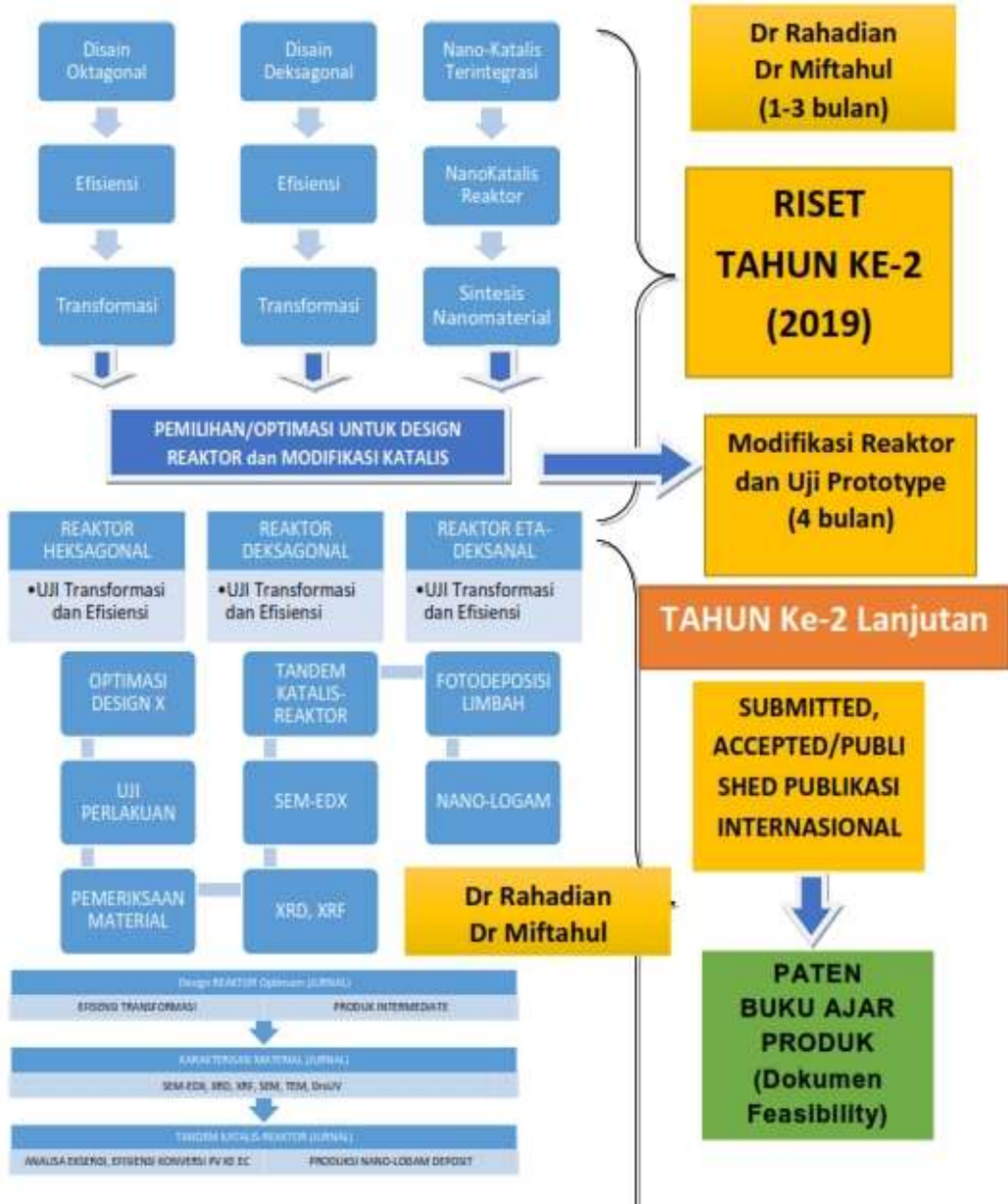
dan lingkungan.



**Gambar 13.** Modifikasi katalis TiO<sub>2</sub>-CuO dan Sketsa Reaktor



**Riset Tahun ke-2 (2019) : LANJUTAN**



## REFERENSI

1. Zebic Avdicevic M, Kosutic K, Dobrovic S. 2017. Effect of operating conditions on the performances of multichannel ceramic UF membranes for textile mercerization wastewater treatment. *Environmental technology* 38:65-77
2. Kraas M, Schlich K, Knopf B, Wege F, Kagi R, et al. 2017. Long-term effects of sulfidized silver nanoparticles in sewage sludge on soil microflora. *Environmental toxicology and chemistry* 36:3305-13
3. Silva Lisboa D, Santos C, Barbosa RN, Magalhaes O, Paiva LM, et al. 2017. Requalification of a Brazilian Trichoderma Collection and Screening of Its Capability to Decolourise Real Textile Effluent. *International journal of environmental research and public health* 14
4. Forss J, Lindh MV, Pinhassi J, Welander U. 2017. Microbial Biotreatment of Actual Textile Wastewater in a Continuous Sequential Rice Husk Biofilter and the Microbial Community Involved. *PloS one* 12:e0170562
5. Li Y, Zhao J, Guo J, Liu M, Xu Q, et al. 2017. Influence of sulfur on the accumulation of mercury in rice plant (*Oryza sativa* L.) growing in mercury contaminated soils. *Chemosphere* 182:293-300
6. Liang J, Yang Z, Tang L, Zeng G, Yu M, et al. 2017. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere* 181:281-8
7. Bratina B, Sorgo A, Kramberger J, Ajdnik U, Zemljic LF, et al. 2016. From municipal/industrial wastewater sludge and FOG to fertilizer: A proposal for economic sustainable sludge management. *Journal of environmental management* 183:1009-25
8. Boca Santa RAA, Soares C, Riella HG. 2016. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of hazardous materials* 318:145-53
9. Khaled EM, Meguid NA, Bjorklund G, Gouda A, Bahary MH, et al. 2016. Altered urinary porphyrins and mercury exposure as biomarkers for autism

- severity in Egyptian children with autism spectrum disorder. *Metabolic brain disease* 31:1419-26
10. Faddeeva-Vakhrusheva A, Derks MF, Anvar SY, Agamennone V, Suring W, et al. 2016. Gene Family Evolution Reflects Adaptation to Soil Environmental Stressors in the Genome of the Collembolan *Orchesella cincta*. *Genome biology and evolution* 8:2106-17
  11. Paradelo R, Cutillas-Barreiro L, Soto-Gomez D, Novoa-Munoz JC, Arias-Estevez M, et al. 2016. Study of metal transport through pine bark for reutilization as a biosorbent. *Chemosphere* 149:146-53
  12. Lanier C, Bernard F, Dumez S, Leclercq J, Lemiere S, et al. 2016. Combined effect of Cd and Pb spiked field soils on bioaccumulation, DNA damage, and peroxidase activities in *Trifolium repens*. *Environmental science and pollution research international* 23:1755-67
  13. Ferraro A, van Hullebusch ED, Huguenot D, Fabbicino M, Esposito G. 2015. Application of an electrochemical treatment for EDDS soil washing solution regeneration and reuse in a multi-step soil washing process: Case of a Cu contaminated soil. *Journal of environmental management* 163:62-9
  14. Migliaccio O, Castellano I, Cirino P, Romano G, Palumbo A. 2015. Maternal Exposure to Cadmium and Manganese Impairs Reproduction and Progeny Fitness in the Sea Urchin *Paracentrotus lividus*. *PloS one* 10:e0131815
  15. Wang Y, Qin J, Zhou S, Lin X, Ye L, et al. 2015. Identification of the function of extracellular polymeric substances (EPS) in denitrifying phosphorus removal sludge in the presence of copper ion. *Water research* 73:252-64
  16. Hussein RA. 2014. Assessment of the effectiveness of orange (*Citrus reticulata*) peel in the recovery of nickel from electroplating wastewater. *The Journal of the Egyptian Public Health Association* 89:154-8
  17. Fine P, Paresh R, Beriozkin A, Hass A. 2014. Chelant-enhanced heavy metal uptake by Eucalyptus trees under controlled deficit irrigation. *The Science of the total environment* 493:995-1005



18. Williams G, Snow ET, West JM. 2014. Exposure to As(III) and As(V) changes the Ca(2)(+)-activation properties of the two major fibre types from the chelae of the freshwater crustacean *Cherax destructor*. *Aquatic toxicology* 155:119-28
19. Pamphlett R, Kum Jew S. 2013. Heavy metals in locus ceruleus and motor neurons in motor neuron disease. *Acta neuropathologica communications* 1:81
20. Shaheen SM, Eissa FI, Ghanem KM, Gamal El-Din HM, Al Anany FS. 2013. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of environmental management* 128:514-21
21. Kumar RM, Frankilin J, Raj SP. 2013. Accumulation of heavy metals (Cu, Cr, Pb and Cd) in freshwater micro algae (*Chlorella* sp.). *Journal of environmental science & engineering* 55:371-6
22. Halder N, Peshin SS, Pandey RM, Gupta YK. 2015. Awareness assessment of harmful effects of mercury in a health care set-up in India: A survey-based study. *Toxicology and industrial health* 31:1144-51
23. Chaudhuri G, Shah GA, Dey P, S G, Venu-Babu P, Thilagaraj WR. 2013. Enzymatically mediated bioprecipitation of heavy metals from industrial wastes and single ion solutions by mammalian alkaline phosphatase. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 48:79-85
24. Prelot B, Einhorn V, Marchandeanu F, Douillard JM, Zajac J. 2012. Bulk hydrolysis and solid-liquid sorption of heavy metals in multi-component aqueous suspensions containing porous inorganic solids: are these mechanisms competitive or cooperative? *Journal of colloid and interface science* 386:300-6
25. Geric M, Gajski G, Orescanin V, Kollar R, Garaj-Vrhovac V. 2012. Chemical and toxicological characterization of the bricks produced from clay/sewage sludge mixture. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 47:1521-7

26. Venancio VP, Silva JP, Almeida AA, Brigagao MR, Azevedo L. 2012. Conventional (MG-BR46 Conquista) and transgenic (BRS Valiosa RR) soybeans have no mutagenic effects and may protect against induced-DNA damage in vivo. *Nutrition and cancer* 64:725-31
27. Prakash N, Latha S, Sudha PN, Renganathan NG. 2013. Influence of clay on the adsorption of heavy metals like copper and cadmium on chitosan. *Environmental science and pollution research international* 20:925-38
28. Liang YJ, Chai LY, Min XB, Tang CJ, Zhang HJ, et al. 2012. Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization. *Journal of hazardous materials* 217-218:307-14
29. Khezri SM, Shariat SM, Tabibian S. 2013. Evaluation of extracting titanium dioxide from water-based paint sludge in auto-manufacturing industries and its application in paint production. *Toxicology and industrial health* 29:697-703
30. Ogata F, Tominaga H, Kangawa M, Inoue K, Kawasaki N. 2012. Adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II) onto carbon fiber produced from wool. *Journal of oleo science* 61:149-54
31. Prakash N, Sudha PN, Renganathan NG. 2011. Copper and cadmium removal from synthetic industrial wastewater using chitosan and nylon 6. *Environmental science and pollution research international* 19:2930-41
32. Cao QC, Lou YX, Zhang YX, Bao LM, Cao T, et al. 2009. [Bioindicating function of sulfur in Haplocladium under heavy metals pollution by SRXRF and XANES]. *Huan jing ke xue= Huanjing kexue* 30:3663-8
33. Cruz Viggì C, Pagnanelli F, Cibati A, Uccelletti D, Palleschi C, Toro L. 2010. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors. *Water research* 44:151-8
34. Syed Ibrahim K, Bakkiyaraj D, James R, Ganesh Babu T, Karutha Pandian ST. 2009. Isolation and sequence analysis of a small cryptic plasmid pRK10 from a corrosion inhibitor degrading strain *Serratia marcescens* ACE2. *Plasmid* 62:183-90

35. Abhilash PC, Pandey VC, Srivastava P, Rakesh PS, Chandran S, et al. 2009. Phytofiltration of cadmium from water by *Limnocharis flava* (L.) Buchenau grown in free-floating culture system. *Journal of hazardous materials* 170:791-7
36. Zhang Z, Hao ZW, Liu WL, Xu XH. 2009. [Synchronous treatment of heavy metal ions and nitrate by zero-valent iron]. *Huan jing ke xue = Huanjing kexue* 30:775-9
37. Adenipekun CO, Isikhuemhen OS. 2008. Bioremediation of engine oil polluted soil by the tropical white rot fungus, *Lentinus squarrosulus* Mont. (Singer). *Pakistan journal of biological sciences : PJBS* 11:1634-7
38. Zha SW, Yu JQ, Liu JY, Pan L, Lin N, et al. 2008. [Contents of lead, cadmium, zinc and manganese in the follicular fluid and semen of non-professionally exposed infertile couples]. *Zhonghua nan ke xue = National journal of andrology* 14:494-7
39. Luo M, Li J, Cao W, Wang M. 2008. Study of heavy metal speciation in branch sediments of Poyang Lake. *Journal of environmental sciences* 20:161-6
40. Massadeh A, Al-Momani F, Elbetieha A. 2008. Assessment of heavy metals concentrations in soil samples from the vicinity of busy roads: influence on *Drosophila melanogaster* life cycle. *Biological trace element research* 122:292-9
41. Fu F, Zeng H, Cai Q, Qiu R, Yu J, Xiong Y. 2007. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant. *Chemosphere* 69:1783-9
42. Hu Z, Navarro R, Nomura N, Kong H, Wijesekara S, Matsumura M. 2007. Changes in chlorinated organic pollutants and heavy metal content of sediments during pyrolysis. *Environmental science and pollution research international* 14:12-8

43. Mohamed MA, Abd-Elaty MM, El-Shall WI, Ramadan AB, Tawfik MS. 2005. Environmental impacts of cooling system on Abou Qir Bay. *The Journal of the Egyptian Public Health Association* 80:585-605
44. Mukhina AM, Zhelezniakova AV, Kitina Iu N, Shenkman BS, Nemirovskaia TL. 2006. [NFATc1 and slow-to-fast shift of myosin heavy chain isoforms under functional unloading of the rat m. soleus]. *Biofizika* 51:918-23
45. Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Jaya N, Mohan D, Raajenthiren M. 2007. Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *Journal of hazardous materials* 139:44-9
46. Outokesh M, Mimura H, Niibori Y, Tanaka K. 2006. Preparation of stable alginate microcapsules coated with chitosan or polyethyleneimine for extraction of heavy metal ions. *Journal of microencapsulation* 23:291-301
47. Tsui MT, Cheung KC, Tam NF, Wong MH. 2006. A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere* 65:51-7
48. Al-Momani FA, Massadeh AM. 2005. Effect of different heavy-metal concentrations on *Drosophila melanogaster* larval growth and development. *Biological trace element research* 108:271-7
49. Zhao L, Chen F, Zhao G, Wang Z, Liao X, Hu X. 2005. Isomerization of trans-astaxanthin induced by copper(II) ion in ethanol. *Journal of agricultural and food chemistry* 53:9620-3
50. Drogui P, Blais JF, Mercier G. 2005. Hybrid process for heavy metal removal from wastewater sludge. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 77:372-80
51. Moreno-Garrido I, Campana O, Lubian LM, Blasco J. 2005. Calcium alginate immobilized marine microalgae: experiments on growth and short-term heavy metal accumulation. *Marine pollution bulletin* 51:823-9
52. Behravesh E, Emami K, Wu H, Gonda S. 2005. Comparison of genotoxic damage in monolayer cell cultures and three-dimensional tissue-like cell

assemblies. *Advances in space research : the official journal of the Committee on Space Research* 35:260-7

53. Stout LM, Nusslein K. 2005. Shifts in rhizoplane communities of aquatic plants after cadmium exposure. *Applied and environmental microbiology* 71:2484-92
54. Hocking RK, Hambley TW. 2005. Structural measures of element-oxygen bond covalency from the changes to the delocalisation of the carboxylate ligand. *Dalton transactions*:969-78
55. Garg VK, Kaushik P. 2005. Vermistabilization of textile mill sludge spiked with poultry droppings by an epigeic earthworm *Eisenia foetida*. *Bioresource technology* 96:1063-71
56. Endo T, Yoshikawa M, Ebara M, Kato K, Sunaga M, et al. 2004. Immunohistochemical metallothionein expression in hepatocellular carcinoma: relation to tumor progression and chemoresistance to platinum agents. *Journal of gastroenterology* 39:1196-201
57. Whitfield L, Richards AJ, Rimmer DL. 2004. Relationships between soil heavy metal concentration and mycorrhizal colonisation in *Thymus polytrichus* in northern England. *Mycorrhiza* 14:55-62
58. Manios T, Stentiford EI, Millner P. 2003. Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by *Typha latifolia* plants and sewage sludge compost. *Chemosphere* 53:487-94
59. Waranusantigul P, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Upatham ES. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental pollution* 125:385-92
60. Garner DJ, Widrick JJ. 2003. Cross-bridge mechanisms of muscle weakness in multiple sclerosis. *Muscle & nerve* 27:456-64
61. Voegelin A, Scheinost AC, Buhlmann K, Barmettler K, Kretzschmar R. 2002. Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: a combined column-transport and XAFS study. *Environmental science & technology* 36:3749-54

62. Lorenz S, Francese M, Smith VJ, Ferrero EA. 2001. Heavy metals affect the circulating haemocyte number in the shrimp *Palaemon elegans*. *Fish & shellfish immunology* 11:459-72
63. Rausch-Fan X, Schedle A, Franz A, Spittler A, Gornikiewicz A, et al. 2000. Influence of dental amalgam and heavy metal cations on in vitro interleukin-1beta production by human peripheral blood mononuclear cells. *Journal of biomedical materials research* 51:88-95
64. Chan DC, Titus HW, Chung KH, Dixon H, Wellinghoff ST, Rawls HR. 1999. Radiopacity of tantalum oxide nanoparticle filled resins. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 15:219-22
65. Tam NF, Wong YS. 1996. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environmental pollution* 94:283-91
66. Roggi C, Maccarini L, Merlo E, Silva S, Minoia C. 1993. [The use of discriminant analysis in the classification of the alcohol intake in a general adult population]. *Giornale italiano di medicina del lavoro* 15:145-51
67. Sarker AB, Akagi T, Yoshino T, Fujiwara K, Murakami I. 1993. Bauhinia purpurea lectin (BPA) binding spectra in hyperplastic human tonsil and in peripheral blood: immunohistochemical, immunoelectron microscopic, and flow cytometric analyses. *The journal of histochemistry and cytochemistry : official journal of the Histochemistry Society* 41:811-7
68. Kim JS, Hwang YW, Kim CG, Bae JH. 2003. Nitrification and denitrification using a single biofilter packed with granular sulfur. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 47:153-6
69. Danish M, Khanday WA, Hashim R, Sulaiman NS, Akhtar MN, Nizami M. 2017. Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box-Behnken design approach. *Ecotoxicology and environmental safety* 139:280-90

70. L. EE, D. AA. 2013. Similarities between photosynthesis and the principle of operation of dye-sensitized solar cell. *International Journal of Physical Sciences* Vol. 8(45), pp. 2053-2056
71. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* Vol. 95, No. 3,; 735-58
72. Kudo A. 2003. Photocatalyst materials for water splitting. *Catalysis Surveys from Asia* Vol. 7, No. 1, April 2003
73. Kondarides DI, Daskalaki VM, Patsoura A, Verykios XE. 2007. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catalysis Letters* 122:26-32
74. Conibeer G, Perez-Wurfl I, Hao X, Di D, Lin D. 2012. Si solid-state quantum dot-based materials for tandem solar cells. *Nanoscale research letters* 7:193
75. Strehlow WH, Cook EL. 1973. Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. *J. Physc. Chem. Ref. Data.* Vol. 2, No.1