

کامپوزیت های سبز فلزدار

مهتاب پیروزمند*

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

Email: m.pirouzmand@tabrizu.ac.ir

چکیده

کامپوزیت های سبز یا کامپوزیت های الیاف طبیعی، زیست کامپوزیت های تهیه شده از منابع تجدیدپذیر هستند. این دسته از کامپوزیت ها به دلیل زیست تخریب پذیر بودن، قابلیت بازیافت و دسترسی فراوان، به عنوان جایگزین کامپوزیت های متداول که از نفت و ترکیبات آن تهیه می شوند، در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و در صنایع مختلف مانند قطعات بدنه هواپیما، خودرو، داروسازی و ساختمان، کاربرد گسترده پیدا کرده اند. از طرف دیگر بخش عمده کاتالیست ها در صنایع مختلف را فلزات تشکیل می دهند، از اینرو تهیه کامپوزیت های سبز که حاوی فلز باشند، می تواند راهکاری جدید جهت حذف برخی کاتالیست های فلزی آلاینده محیط زیست باشد.

واژگان کلیدی: کامپوزیت های سبز، الیاف طبیعی، کاتالیست کامپوزیت ها، زیست پلیمر

مقدمه

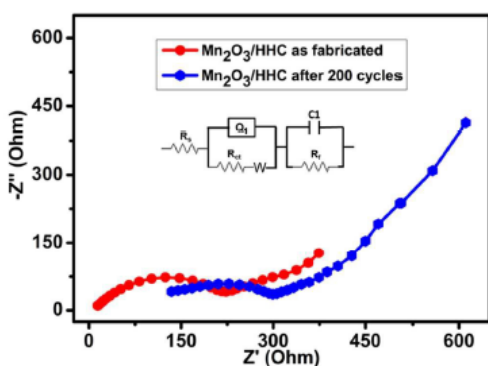
کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزاء به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. کامپوزیت‌ها به طور معمول از دو بخش ماتریس (ماده زمینه) و تقویت کننده تشکیل شده اند و ماتریس، مواد تقویت کننده را متصل بهم نگه می‌دارد. اگرچه مواد، پلاستیک‌ها و سرامیک‌های کامپوزیتی از مواد نوپدید محسوب می‌شوند اما چالش کنونی، تولید آن‌ها با بهای پایین و بدون استفاده از نفت است. مشکل دیگر اینست که این کامپوزیت‌ها در محیط زیست تجزیه نمی‌شوند و در نتیجه میزان کربن موجود در محیط زیست را افزایش می‌دهند. به منظور رفع این معایب کامپوزیت‌های سبز در سال 2004 معرفی شدند [1].

کامپوزیت‌های سبز به عنوان نسل بعدی مواد کامپوزیتی پایا، در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعت، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. کامپوزیت‌های سبز، پلیمرهای زیست تخریب پذیر (ماتریس) تقویت شده با الیاف طبیعی هستند که مشتق از نفت نبوده و از منابع تجدید پذیر سنتز می‌شوند. سلولز، نشاسته، کیتوزان، کراتین و کلاژن از انواع زیست پلیمرها هستند. از جمله الیاف طبیعی هم می‌توان به کتان، کنف، پوسته برنج و لیف نارگیل اشاره کرد. بیشتر تحقیقات در این زمینه بر روی ترکیب فیبرهای طبیعی با رزین‌های تجزیه پذیر متمرکز است. همچنین به دلیل کاربرد گسترده کاتالیزورها در صنایع، پزشکی و داروسازی، تهیه کامپوزیت‌های سبزی که از ترکیب فلزات (به عنوان تقویت کننده) با زیست پلیمرها تشکیل شده‌اند اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. در این مقاله چند نمونه از کامپوزیت‌های سبز حاوی فلز به همراه عملکرد آن‌ها بررسی می‌شود.

کامپوزیت‌های سبز فلزدار

در سال 2015 نانو کامپوزیتی از Mn_2O_3 و زیست کربنی که از موی انسان گرفته شده بود (Mn_2O_3/HCC) به یک روش

ارزان، با قابلیت بکارگیری در مقیاس‌های مختلف و تکرارپذیر، تهیه و به عنوان آند برای باتری‌های لیتیومی بکار رفت [2]. نتایج این پژوهش نشان داد وجود نیتروژن و سولفور در موی انسان با افزایش فعالیت شیمیایی، مکان‌های نقص و هدایت الکتریکی، سبب افزایش کارایی الکتروشیمیایی می‌شود. ورقه‌های کربنی شبه گرافن مو یک فضای ذخیره برای تغییر حجم بزرگی که نانوذرات Mn_2O_3 در طول فرایند چرخه‌ای پیدا می‌کنند، فراهم کرده و یک شبکه رسانش بین نانو ذرات ایجاد می‌کنند. همچنین ماهیت متخلخل مو، دسترسی الکترولیت را تسهیل می‌کند. نانو کامپوزیت Mn_2O_3/HCC ظرفیت و برگشت پذیری فوق العاده‌ای حتی پس از 200 چرخه کامل نشان می‌دهد (شکل 1).



شکل 1. طیف سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی آند Mn_2O_3/HCC [2]

در پژوهشی دیگر 12-تنگستو فسفریک اسید (HPW) روی نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته، تثبیت و کامپوزیت مغناطیسی حاصل در آلکیل دار شدن ترکیبات آروماتیک بکار رفت (شکل 2) [3]. آلکیل دار کردن فریدل کرافتس یک واکنش پرکاربرد آلی برای تشکیل پیوند کربن - کربن بین ترکیبات آروماتیک با آلکیل هالیدها، الکل‌ها و کربونیل هاست. در این واکنش اگر از یک الکل به عنوان الکترون دوست استفاده شود، آب به عنوان تنها محصول

¹ impedance

پذیر که به مقدار زیاد در جلبک های قهوه ای یافت می شود. آلژینات در تماس با آب به شکل صمغ ژله ای در می آید و در واکنش با کلسیم یا اسیدها، ژل هایی غیر قابل برگشت تشکیل می دهد.

کارایی یونهای روی در درمان زخم با اثر ضد التهابی پلی ساکاریدها، هم افزایی نشان می دهد که این پدیده، کامپوزیت ZnO/PCC را به یک گزینه مناسب برای صنعت داروسازی و آرایشی تبدیل می کند. در واقع کامپوزیت تهیه شده، مزایای هر سه جزء Zn (آنتی اکسیدان، ترمیم کننده)، یونهای کلسیم (انعقاد خون، کراتین سازی) و پلی ساکارید های جلبکی (جاذب، آنتی اکسیدان، ضد التهاب) را در بر می گیرد.

مالون دی آلدئید (MDA) ترکیبی فعال و بسیار واکنش پذیر است و در بدن انسان از پراکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع تولید می شود. بنابراین با اندازه گیری میزان مالون دی آلدئید در نمونه های بیولوژیک مختلف می توان به میزان پراکسیداسیون چربی ها پی برد و از آن به عنوان یک نشانگر برای اندازه گیری سطح استرس اکسیداتیو در یک موجود زنده استفاده نمود. سنجش میزان MDA در بافت پنجه موش ها نشان داد ZnO/PCC اثر آنتی اکسیدانی بالاتری نسبت به ZnO دارد.

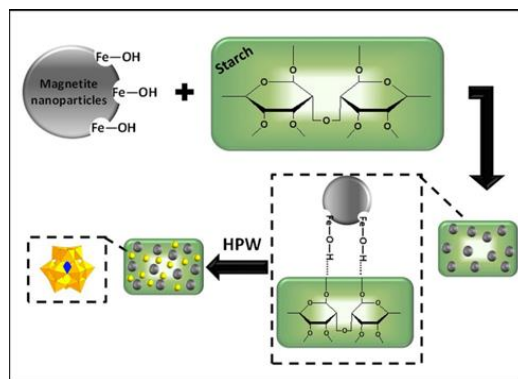
جدول 1. سطح MDA بافت در حضور ZnO و کامپوزیت ZnO/PCC (A : گروه کنترل)

Studied group	MDA (nmol/mg protein)
A	0.54 ± 0.04 (n = 6)
A + ZnO	0.43 ± 0.09 ³⁸ (n = 6)
A + ZnO/PCC	0.34 ± 0.02 ^{***} (n = 6, p < 0.001)

پلی اتیلن ترفتالات (PET) از جمله پلاستیکهای گرمانرم است که به طور گسترده ای در ساخت فیلمهای عکاسی، بطری های نوشیدنی و ظروف بسته بندی به کار می رود و به دلیل ارزان بودن، در صنعت نساجی جایگزین نخ پنبه شده

جانبی تولید می گردد و واکنش فریدل-کرافتس یک واکنش ایده آل محسوب می شود.

هتروپلی اسیدها مساحت سطح کوچک و حلالیت بالایی در محیط های قطبی دارند و یکی از راه های رفع این اشکالات، نشاندن آن ها روی پایه های جامد معدنی یا پلیمری است که جداسازی آن ها را نیز آسان می کند [4]. از میان پلیمرهای طبیعی، نشاسته به عنوان یک کربوهیدرات پلیمری، به دلیل دسترسی فراوان، بهای پایین، زیست تخریب پذیری و عدم سمیت، یک ترکیب ایده آل است. بعلاوه نانو بلورهای نشاسته به عنوان تقویت کننده، کارایی فوق العاده ای دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد زنجیره های نشاسته، پیرامون ذرات مگنتیت و هتروپلی اسید را احاطه می کنند به طوری که میانگین قطر ذرات کامپوزیت، 29 نانومتر بوده و در واقع یک نانو کامپوزیت شکل گرفته است. توانایی استفاده مجدد از این نانوکامپوزیت نیز قابل ملاحظه بوده و بهره فراورده پس از 4 بار استفاده از کاتالیست، همچنان بالاست (بیشتر از 85٪).



شکل 2. شمای تهیه نانوکاتالیست HPW/SMNs

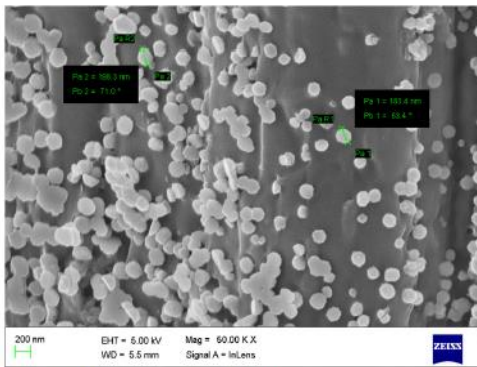
بررسی های دام براوا^۲ در سال 2017 نشان داد روی اکسید نشاندن شده بر کلسیم کربناتی که با پلی ساکارید آلژینات حاصل از عصاره جلبک دریایی رسوب داده شده (ZnO/PCC)، در تسریع بهبود زخم و افزایش خاصیت آنتی اکسیدانی ZnO موثر است [5]. آلژینات یک پلی ساکارید خطی غیریونی، زیست پلیمری است ارزان قیمت و تجزیه

² Dumbrava

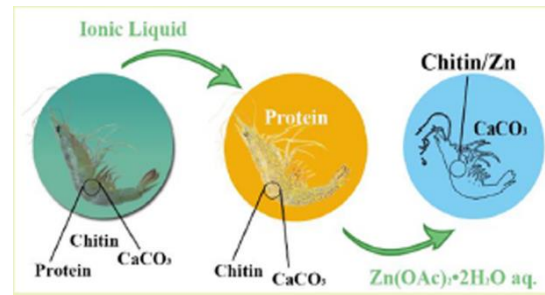
کامپوزیت تهیه شده با 100 درصد تبدیل و 60/2 درصد گزینش پذیری، کارایی بالایی در تجزیه PET به مونومر بیس هیدروکسی آلکیل ترفتالات نشان داد.

وارد شدن پسماند رنگی کارخانجات رنگ و نساجی به آب، از عوامل اصلی آلودگی آب به شمار میرود، از اینرو تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه سنتز و تهیه جاذب ها و کاتالیست هایی برای حذف این پسماندها انجام شده است. در یک پژوهش نانو ذرات مس اکسید پوشیده شده با اسفنج سلولزی، به عنوان کاتالیست جامد و ارزان، برای کاهش رنگدانه های آنیونی و کاتیونی سمی بکار رفت [7]. سلولز فراوان ترین زیست پلیمر روی زمین و از انواع الیاف طبیعی است. این ترکیب به عنوان یک پلی ساکارید حاوی گروه های آزاد OH^- است که جذب قوی مس اکسید را بر روی سطح تسهیل می کنند.

تصاویر SEM نشان داد نانو ذرات CuO به صورت یکنواخت روی سطح سلولز تثبیت شده است (شکل 5). همچنین ثبت تصاویر SEM، قبل و بعد از تثبیت مس اکسید، حفظ ماهیت فیبری و عدم تغییر ساختار سلولز را تایید کرد.



است بنابراین بخش عمده ای از پسماندهای شهری را تشکیل می دهد و بازیافت آن از اهمیت ویژه ای برخوردار است. نمک Zn کارایی کاتالیستی بسیار خوبی در تجزیه PET دارد. برای تجزیه PET به مونومر آن، کامپوزیت Zn با کیتین استخراج شده از پوست خرچنگ، در دو مرحله و با استفاده از مایع یونی فسفات، سنتز و به عنوان کاتالیزور استفاده شد (شکل

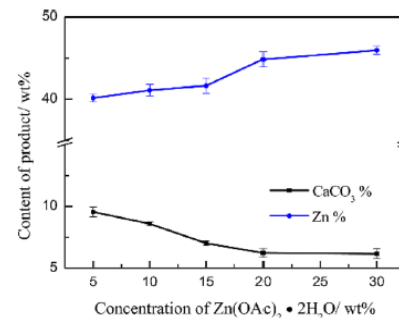


(3) [6].

شکل 3. شمای تهیه کامپوزیت کیتین/Zn

کیتین بعد از سلولز، فراوان ترین زیست پلیمر موجود در طبیعت و یک پلی ساکارید حاوی نیتروژن است که از واحدهای استیل گلوکز آمین تشکیل شده است. پوست

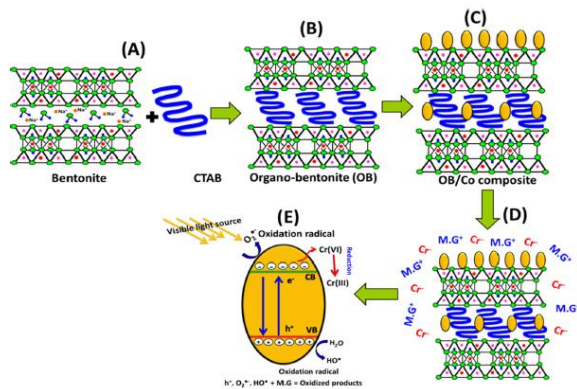
خرچنگ استفاده شده در این پژوهش شامل 34/5 درصد کلسیم کربنات، 20/5 درصد پروتئین و 45 درصد کیتین بود [6]. آزمایشات نشان داد نمک فلزی علاوه بر بهبود فعالیت کاتالیستی، در کلسیم زدایی از کامپوزیت نیز تاثیر قابل ملاحظه ای دارد (شکل 4).



شکل 4. محتوای کامپوزیت در مقادیر مختلف روی استات

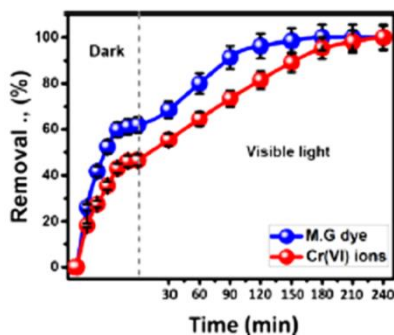
بالایی داشته و پس از 6 بار استفاده همچنان به طور موثری رنگدانه کنگو و یون کروم را از آب جذب می‌کند. در فرایند حذف به روش کاهش فوتوکاتالیستی، کامپوزیت بنتونیت/کیتوزان/کبالت اکسید، بعد از تابش به مدت 240 دقیقه به طور کامل رنگدانه کنگو و پس از 360 دقیقه 98/85 درصد از یون کروم را تخریب کرد که نشان می‌دهد یک فوتوکاتالیست کارآمد است.

از تثبیت کبالت اکسید Co_3O_4 روی بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت ستیل تری آمونیوم برمید (CTAB)، جاذب و فوتوکاتالیستی برای رنگدانه مالاکیت و یون های کروم (VI)، سنتز شده است (شکل 6) [10].



شکل 6. شمای تهیه کامپوزیت $Co_3O_4/CTAB/bentonite$

از اصلاح بنتونیت به روش های مختلف مانند واکنش با محلول قلیایی، فروشویی اسیدی، حرارت دهی، پلیمر نشانی و اصلاح با ترکیبات آلی، مواد هیبریدی با مساحت سطح بالاتر، گروه های عاملی فعال و ظرفیت جذب بیشتر و در نتیجه افزایش تمایل به جذب آلاینده های آلی تهیه می شود. در این کار



شکل 5. تصویر SEM مس اکسید روی سلولز اسفنجی

آزمایشات نشان داد استفاده از کامپوزیت، در مقایسه با فلز بدون سلولز، زمان رنگ زدایی و احیا رنگدانه را کاهش می دهد به طوری که رنگدانه های آنیونی در مدت 6 دقیقه و رنگدانه های کاتیونی در زمان 10 دقیقه کاملاً بیرنگ شدند. همچنین این کامپوزیت در تاریکی و در حضور نور خورشید فعالیت کاتالیستی دارد، اگرچه نور خورشید فرایند را تسریع می کند که این امر به دلیل ویژگی نیم هادی بودن CuO است. بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست تهیه شده نشان داد این کامپوزیت حتی پس از 5 بار استفاده، می تواند واکنش احیا رنگدانه را به طور کامل پیش ببرد.

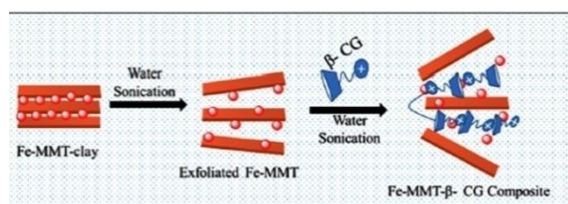
در پژوهشی دیگر کامپوزیت بنتونیت/کیتوزان/کبالت اکسید، سنتز و برای حذف رنگدانه اسیدی کنگو قرمز و یون کروم (Cr^{6+}) از آب به روش کاهش فوتوکاتالیستی³ بکار رفت [8]. بنتونیت یک کانی رسی دوستدار محیط زیست است که به دلیل ساختار شیمیایی انعطاف پذیر و مساحت سطح خوب، به عنوان جاذب بکار می رود. کامپوزیت کردن بنتونیت با پلیمرها یک تکنیک مناسب برای بهبود خواص فیزیکی- شیمیایی و افزایش کارایی آن است. کیتوزان که از استیل زدایی کیتین به دست می آید، با ویژگی های مهمی مانند زیست سازگاری، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیری و صرفه اقتصادی، یکی از متداول ترین زیست پلیمرها برای کامپوزیت شدن با بنتونیت است [9].

افزودن کیتوزان به بنتونیت نه تنها سبب انسداد فضاهای بنتونیت نشد بلکه مساحت سطح آن را تا اندازه ای افزایش داد (از 91 مترمربع بر گرم به 98/4 مترمربع گرم). آزمایشات نشان داد هر گرم از کامپوزیت می تواند 256 میلی گرم مولکول رنگدانه کنگو و 206 میلی گرم یون کروم را جذب کند و فرایند جذب از نوع شیمیایی است که بر جذب فیزیکی برتری دارد. همچنین کامپوزیت حاصل قابلیت استفاده مجدد

³ Photocatalytic reduction

داشته شده یا گنجانده می شود. از اینرو به عنوان حامل دارو، جاذب آلاینده های آلی و پایه کاتالیست بکار می روند.

کامپوزیت آهن - مونت موریلونیت (MMT) - سیکلو دکسترین در دو مرحله سنتز و برای جذب آلاینده آلی های آلی بیس فنل آ (BPA)، کربامازپاین (CBZ) و پرکلرو اکتانوتیک اسید (PFOA) از آب و تجزیه آن ها بکار رفت (شکل 8) [13].



شکل 8. شمای تهیه کامپوزیت Fe/MMT/β-CD

کامپوزیت تهیه شده در فرایند تجزیه آلاینده ها توسط هیدروژن پروکسید، بسیار موثر عمل کرده و در مدت زمان یک ساعت، 90٪ از BPA و 80٪ از PFOA را تجزیه و تا 5 چرخه کارایی همچنان خود را حفظ نموده است. این امر به دلیل وجود چندین مکان جذب شامل حفره سیکلودکسترین، گروه های OH فراوان و مکان های در دسترس آهن اکسید در کامپوزیت است. در سیستم حاوی هر سه آلاینده نیز این کامپوزیت میزان جذب و فعالیت کاتالیستی بالایی نشان می دهد و گزینش پذیری ویژه ای نسبت به PFOA دارد.

در یکی از جدیدترین پژوهش ها [14]، کامپوزیت نانو ذرات مس جاسازی شده در ترکیب گرافن-کاه گندم (Cu-SG) به روش هیدروترمال، سنتز و به عنوان کاتالیست برای کاهش پارانیتروفنل (PNP) و حذف این آلاینده از آب به کار گرفته شد (شکل 9).

پژوهشی برای تهیه بنتونیت حاوی یک گروه آلی، محلول آبی CTAB به بنتونیت اضافه شد تا بین لایه ها قرار بگیرد و از آن به عنوان حامل برای نانو ذرات کبالت اکسید استفاده شد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد رنگدانه سبز و یون های کروم به شکل فیزیکی، به طور همزمان و با آزاد کردن گرما، جذب می شوند. همچنین کامپوزیت تهیه شده، کارایی فتوکاتالیستی بالایی در نور مرئی با اکسایش کامل رنگدانه مالاکیت در مدت 180 دقیقه و کاهش یون کروم در 240 دقیقه، نشان داد (شکل 7).

شکل 7. مقایسه درصد حذف در تاریکی و نور مرئی

مونت موریلونیت یک کانی رسی سه لایه است که عمده ترین فاز موجود در بنتونیت را تشکیل می دهد و با داشتن خواص منحصر به فردی مانند تورم پذیری در محیط های قطبی، سطح ویژه بالا، خواص الکتریکی سطحی و ظرفیت تبادل کاتیونی، کاربردهای مختلفی از جمله استفاده به عنوان پایه برای واکنش های کاتالیستی، پرکننده و جاذب دارد [11 و 12]. سیکلودکسترین ها، الیگوساکاریدهای حلقوی و از مشتقات گلوکز هستند. نحوه قرارگیری گروههای هیدروکسیل موجود در ساختار سیکلودکسترین به گونه ای است که سطح بیرونی آن آبدوست و سطح داخلی آن به دلیل حضور گروه های اکسیژن با جفت الکترون غیر پیوندی، آب گریز می باشد. مهمترین خصوصیت سیکلودکسترین ها توانایی تشکیل کمپلکس های میزبان-مهمان با تعداد زیادی از ترکیبات جامد، مایع و گاز است. در این کمپلکس ها، مولکول مهمان درون نانو حفره سیکلودکسترین (میزبان) نگه

شکل 10. طیف XPS کامپوزیت Cu-SG قبل و بعد از 6 بار استفاده

بحث و نتیجه گیری

کامپوزیت کردن فلزات با زیست پلیمرهایی مانند نشاسته، سلولز، کیتین، آلژینات و ... کامپوزیت هایی زیست سازگار، تجدیدپذیر، در دسترس و زیست تخریب پذیر فراهم می آورد که می توانند کاربردهایی گسترده از جمله بکارگیری به عنوان کاتالیست داشته باشند. همچنین وجود زیست پلیمرها در کامپوزیت های فلزی با افزایش مکان های جذب و گروه های عاملی فعال، سبب بهبود کارایی کاتالیستی آنها می شود.

منابع

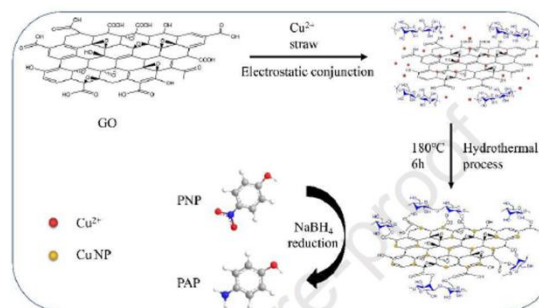
[1] Baillie C, Jayasinghe R. Green composites; Natural and waste-based composites for a sustainable future, second edition, 2017.

[2] Sekhar Bongu C, Karuppiyah S, Nallathamby K, Validation of Green Composite Containing Nanocrystalline Mn₂O₃ and Biocarbon Derived from Human Hair as a Potential Anode for Lithium-ion Batteries. *Journal of Material Chemistry A*, **2015**, 3, 23981-23989.

[3] Rafiee E, Khodayari M. Synthesis and characterization of a green composite of H₃PW₁₂O₄₀ and starch-coated magnetite nano particles as a magnetically-recoverable nano catalyst in Friedel-Crafts alkylation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* **2015**, 398, 336-343

[4] Shanbhag GV, Bordoloi A, Sahoo S, Devassy BM, Halligudi SB, Supported Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates as Eco-Friendly Solid Catalysts for Bulk and Fine Chemicals Synthesis, *Environmentally Benign Catalysis* **2013**, 105-139

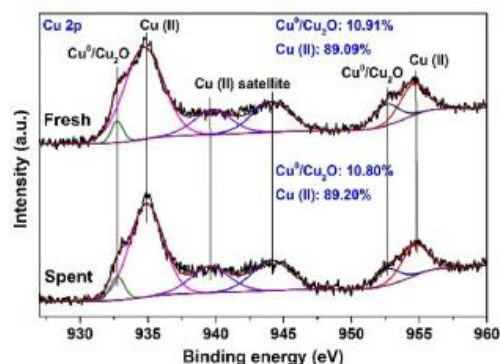
[5] Dumbrava A, Berger D, Matei C, Daniel Radu M, Gheorghe E, Characterization and applications of a new composite material obtained by green synthesis, through deposition of zinc oxide onto calcium carbonate precipitated in green seaweeds extract, *Ceramics International* **2018**, 44, 4931-4936.



شکل 9. شمای تهیه و کاربرد کامپوزیت Cu-SG

گاه با گروه های آبدوست فراوان (هیدروکسی، کربونیل و اپوکسی) می تواند با صفحات گرافن اکسید، از طریق برهم کنش های بین مولکولی، شبکه تشکیل دهد. با توجه به نتایج آنالیز BET، افزودن پوشال به طور موثری از انباشتگی صفحات گرافن و ذرات مس می کاهد و سبب می شود علاوه بر بیشتر شدن مساحت سطح و تخلخل، مکان های فعال بیشتری برای حذف آلاینده در دسترس باشد. همچنین تصاویر SEM نشان داد قطر نانو ذرات مس کوچکتر شده که این امر نیز در کارایی کامپوزیت نقش دارد.

گروه های حاوی اکسیژن مانند O-H و C-O در کامپوزیت، آبدوستی آن را به شکل چشمگیری افزایش داده و اثر هم افزایی بین نانوذرات مس و ترکیب گرافن-پوشال، میزان حذف



PNP را نیز به طور قابل ملاحظه ای تسهیل می کند. کارایی این کامپوزیت پس از 6 بار استفاده مجدد تغییر قابل ملاحظه ای نکرده و گروه های عاملی و پراکندگی ظرفیت عنصر مس در کامپوزیت بازیافت شده تقریباً مانند Cu-SG اولیه است (شکل 10).

nanoparticles supported on straw-graphene composite for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 283, 124578-124588.

[6] Feng M, Lu X, Wang L, Zhang J, Yang S, Shi C, Zhou Q, Zhang S, Preparation of the Catalytic Chitin/Zn Composite by Combined Ionic Liquid-Inorganic Salt Aqueous Solution from Shrimp Shells, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 11990-11998.

[7] Nagarajan D, Venkatanarasimhan S, Copper(II) oxide nanoparticles coated cellulose sponge—an effective heterogeneous catalyst for the reduction of toxic organic dyes, *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, 26, 22958-22970.

[8] Abukhadra M R, Adlii A, Bakry BM, Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water, *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, 126, 402-413.

[9] Dotto GL, Rodrigues FK, Tanabe EH, Fröhlich R, Bertuol DA, Martins TR, Foletto EL, Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4, 3230-323.

[10] Abdel Salam M, Abukhadra MR, Adlii A. Insight into the Adsorption and Photocatalytic Behaviors of an Organo-bentonite/Co₃O₄ Green Nanocomposite for Malachite Green Synthetic Dye and Cr(VI) Metal Ions: Application and Mechanisms. *ACS Omega* **2020**, 5, 2766-2778.

[11] Kaur N, Kishore D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2012**, 4, 991-1015.

[12] Zhu R, Chen Q, Zhou Q, Xi Y, Zhu J, He H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review, *Applied Clay Science* **2016**, 123, 239-258.

[13] Kundu S, Manor N.K, Radian A. Iron-Montmorillonite-Cyclodextrin Composites as Recyclable Sorbent Catalysts for the Adsorption and Surface Oxidation of Organic Pollutants. *ACS Applied Material Interfaces* **2020**, 12, 52873-52884.

[14] Dan H, Song Y, Xu Y, Gao Y, Kong W, Huang Y, Yue Q, Gao B. Green synthesis of Cu