

알지네이트 비드를 이용하여 안정화한 0가 철의 수용액 상에서의 과염소산 이온의 환원 분해 특성

주태경 · 이종철¹ · 팽기정^{*}

연세대학교 화학과, ¹국방과학연구소
(2010. 11. 12. 접수, 2010. 11. 15. 승인)

Reduction of perchlorate in aqueous solution using zero valence iron stabilized with alginate bead

Taekyeong Joo, Jong-Chol Lee¹ and Ki-Jung Paeng^{*}

Dept. of Chemistry, Yonsei University, Wonju, 220-710, Korea

¹Agency For Defence Development, Daejeon, 305-152, Korea

(Received November 12, 2010; Accepted November 15, 2010)

요약: 과염소산 이온(ClO_4^-)은 로켓, 그리고 미사일 추진체등의 군사적 무기에 산화제로서 널리 사용이 되고 있다. 또한 주요 오염물질로 간주되는 과염소산 이온을 분해하려는 연구도 계속 진행이 되고 있다. 과염소산 이온을 환원 분해 처리하기위한 촉매로는 0가 철이 많이 응용되고 있다. 0가 철은 지표수의 정화나 오염물질의 처리에 널리 활용이 되고 있는 물질이다. 그러나 이것은 뭍침이 잘 일어나고 쉽게 침전이 되며 제한적인 유동성을 갖는 경향이 있다. 따라서 본 연구에서는 칼슘-알지네이트 고분자를 응용하여 나노크기의 0가 철 입자를 고정시켜 안정화하고 과염소산 이온을 환원분해 하였다. 안정화된 0가 철 입자는 분산되어 넓은 표면적을 가지기 때문에 과염소산 이온의 환원분해 효율을 더욱 증가 시킨다. 본 연구에서는 지지체 물질인 알지네이트 비드로 0가 철을 고정화하는 방법을 개발하고 가교제 역할을 하는 칼슘이온을 함께 사용하였다. 이것을 이용하여 과염소산 이온의 환원분해 효율을 온도를 변화하면서 실험 하였고 재사용 가능성을 점검하였다.

Abstract: Perchlorate ion (ClO_4^-) has been widely used as oxidizing agent in military weapon system such as rocket and missile fuel propellant. So it has been challenging to remove the pollutant of perchlorate ion. nanoscale zero valence iron (nZVI) particles are widely employing reduction catalyst for decomposition of perchlorate ion. nZVI particles has increasingly been utilized in groundwater purification and waste water treatment. But it have strong tendency of aggregation, rapid sedimentation and limited mobility. In this study, we focused on reduction of perchlorate ion using nZVI particles immobilized in alginate polymer bead for stabilization. The stabilized nZVI particles displayed much greater surface area, and much faster reaction rates of reduction of perchlorate ion. In this study, an efficient way to immobilize nZVI particles in a support material, alginate bead, was developed by using Ca^{2+} as the cross-linking cations. The efficiency and reusability of the immobilized Fe-alginate beads on the reduction of perchlorate was tested at various temperature conditions.

Key words: perchlorate ion, zero-valent iron, alginate bead, reduction catalyst

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-760-2239 Fax : +82-(0)33-760-2182

E-mail : paengk@yonsei.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

1985년 과염소산 이온(ClO_4^-)이 지표수에서 발견된 이후로 국, 내외적으로 과염소산이온에 대한 오염 문제가 심각히 대두되고 있으며 사회적인 이슈로 떠오르고 있다. 과염소산 이온은 인체에 흡수되면 갑상선 호르몬 생성에 필요한 요오드의 흡수를 막아 갑상선 호르몬의 생성을 방해하고 인체의 신진대사를 저해한다.¹ 과염소산 이온은 산업 활동(예, 전자제품 세정, 자동차 에어백, 페인트, 의약품, 비료 제조 등)에 의해 사용되기도 하지만 특히 전체의 90% 이상이 군사적인 목적인 로켓 추진체 및 미사일 추진체의 산화제로 사용이 되고 있다.^{2,4} 과염소산 이온은 화학적으로 안정하여 쉽게 분해되지 않고 물에 대한 용해도가 높아 광범위한 오염을 초래할 수 있다. 2005년 미국정부회계감사원(US Government Accountability Office, USGAO)에 의하면 미국 전역에 걸쳐 35개주 400여개의 지표수 및 지하수 등에서 $4 \mu\text{gL}^{-1}$ 부터 3.7mgL^{-1} 에 이르는 농도의 과염소산 이온이 검출이 되었음이 보고되었고 우리나라에서도 2006년에 낙동강 수계와 부산시 수돗물에서 과염소산 이온이 고농도로 검출이 되면서 환경 문제가 대두되었다.

최근에 환경 오염물질의 처리 등에 있어서 나노기술의 적용이 활발히 진행이 되고 있고 많은 오염물질을 다루는데 좋은 효율을 보여주고 있다. 오염물질을 처리하는데 적용이 되고 있는 나노입자들 중에서 나노크기의 0가 철(nano-scale zero-valent iron, nZVI)은 높은 제거 효율과 폭넓은 적용성을 가지고 있어서 많은 주목을 받고 개발이 되고 있다.⁵⁻¹⁰ nZVI는 유기오염물질과 TCE, PCB, lead와 같은 중금속, 그리고 nitrate, PAH, TCA PCA, chloroform, nitrobenzene, nitrotoluene등과 같은 일반적인 환경오염물질을 정화하고 전환하는데 효과적임이 알려져 있다.¹¹⁻¹⁴

또한 nZVI는 과염소산이온의 환원분해에도 연구가 되었다. Wang 과 Zhang(1997)은 nZVI의 표면적을 증가시킴으로써 반응성을 증가시킬 수 있다는 보고를 하였고,¹⁵ Cao(2005)는 nZVI 입자의 크기를 줄이게 되면 과염소산이온에 대한 반응속도를 향상시킬 수 있다고 보고하였다.¹⁶ 그러나 nZVI 입자는 수 분 이내에 빠르게 응집되는 경향이 있기 때문에 반응성이 줄어들게 된다.¹⁷

그래서 반응성을 향상시키기 위하여 nZVI 입자를 고정시킬 수 있는 물질을 사용하게 되면 입자의 크기를 줄이고 응집이 되는 경향을 없앨 수가 있기 때문

에 반응성을 향상시킬 수 있다. 그동안 starch나 alginate와 같은 생체 고분자를 이용하여 nZVI를 안정화 하는 연구가 진행되고 있었는데 사용 후 촉매의 회수가 어려워 재사용이 불가능하였다. 본 연구에서는 nZVI의 지지체로서 알지네이트 비드(alginate bead)가 사용이 되었다. 지지체로서 여러 가지 고분자 물질이 사용이 될 수 있지만 알지네이트는 가격이 싸고 유기 용매를 요구하지 않기 때문에 친환경적인 장점을 가지고 있어 적용을 시켰다.¹⁸ 또한, 재사용이 가능하도록 추가의 cross-linker로써 Ca^{2+} 이온을 사용하였다. 따라서 본 연구에서는 Fe^{2+} 와 Ca^{2+} 의 함량을 변화시키면서 알지네이트 비드를 이용하여 고정화시킨 nZVI 입자를 생성시키고 과염소산이온(10 ppm)과의 반응을 통한 분해 효율을 조사 하였다. 또한 분해 온도조건을 달리 하여(25 °C, 50 °C, 100 °C) 분석을 하였다. 그리고 재사용 가능성을 탐색하였다.

2. 실험

2.1. 표준물질 및 시약

실험에 사용된 모든 용액은 Human corporation 사 증류수 장치의 3차 증류수를 이용하여 만들었다. Sodium perchlorate 표준물질(>98%, A.C.S. reagent)은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, USA)로부터 구입을 하였고 iron chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >99%, Aldrich)는 nZVI의 전구물질로 사용이 되었다. Calcium chloride (CaCl_2 , >95%, Duksan chemical)는 cross linker로써 사용이 되었고, sodium borohydride (NaBH_4 , Duksan chemical)은 환원제로써 사용이 되었다. Supporting material로써 sodium alginate는 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, USA)로부터 구입하였다. 용액의 pH 조절을 위해 ammonium hydroxide (NH_4OH , Fluka, Germany)를 사용하였다. 과염소산 이온에 대한 분해효율을 측정하기 위한 HPLC의 이동상 용매는 sodium hydroxide (NaOH , >97.0%, Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 철-알지네이트 비드의 생성

안정화된 nZVI 입자를 제조하기 위하여 철-알지네이트 비드를 생성시켰다. 먼저 Fe와 Ca의 함량의 변화에 따른 비드를 생성하기 위하여 0.1 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 0.1 M CaCl_2 용액의 비율을 각각 1:1, 1:2, 2:1로 변화하여 혼합하고 상온에서 1시간동안 stirring 해주었다. 그리고 2.0% (w/v) sodium alginate/water 용액을 각각의 혼합용액에 peristaltic pump (RAININ, USA)를

이용하여 떨어뜨려주어 원형의 비드를 생성하였다. 생성된 비드는 3차 증류수를 이용하여 세척을 하고 oven (50 °C)에 2일 동안 두어 건조를 시켰다. 그리고 비드에 고정된 Fe^{2+} 이온을 Fe^0 으로 환원시키기 위하여 과량의 0.1 M $NaBH_4$ 용액을 가하여 1시간 동안 반응시켰다. 이렇게 하여 얻어진 철-알지네이트 비드를 표면에 존재하는 부수적인 이온들을 제거하기 위하여 3차 증류수와 아세톤으로 세척을 하고 공기 중에 존재하는 산소와의 산화를 방지하기 위하여 질소가스로 채워져 있는 anaerobic chamber 안에 2일 동안 상온에서 건조시켰다.

2.3. 철-알지네이트 비드를 이용한 과염소산 이온의 환원분해

과염소산 이온을 분해하기 위하여 Batch experiment 는 30 mL glass vial과 Teflon-lined screw cap을 이용하여 실험이 되었다. 실험에 사용이 되는 과염소산 용액은 1000 $\mu\text{g/mL}$ stock solution을 희석하여 사용되었고 용액의 pH는 비균산화 과정에서 농축이 되는 과염소산 이온의 pH인 7.2로 고정시켰다. pH meter는 Mettler toledo사 (Greifensee, Switzerland)의 pH meter가 사용이 되었다. Glass vial에 철이 코팅이 된 알지네이트 비드를 0.5 g 일정하게 첨가하고 10 $\mu\text{g/mL}$ 과염소산용액을 20 mL spiking 시켰다. 온도에 따른 반응효율을 비교하기 위하여 반응온도 조건을 각각 25 °C, 50 °C, 100 °C로 하였다. 시간별로 반응을 시키고 난 후, 용액을 2000 rpm에서 10분간 원심분리 시키고 얻은 여과액은 0.25 μm cellulose acetate syringe filter를 이용하여 다시 여과하여 이온크로마토그래피 시스템으로 분석하였다.

2.4. 분석조건

과염소산 이온의 농도는 Dionex사(Sunnyvale, Cal, USA)의 DX-300 이온크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 Dionex사의 IonPac AG16 보호 컬럼(내경 4 mm, 길이 50 mm)과 IonPac AS16 분석 컬럼(내경 4 mm, 길이 250 mm)을 연결하여 사용하였으며, suppressor는 Dionex사의 ASRS 300 4-mm이었다. 이동상 용매는 35 mM NaOH를 등용매 조건하에 1 mL/min 유속으로 흘려주었으며, 시료 주입량은 500 μL 이었다. 검정곡선을 작성하기 위하여 blank, 0.5, 1, 10, 30, 50 $\mu\text{g/mL}$ 이 되도록 sodium perchlorate 표준용액을 준비하여 크로마토그램을 얻은 후 검정곡선을 작성하였다.

제조된 철-알지네이트 비드의 결합 상태 분석을 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Theta Probe, Thermo co., UK)를 실행하였고, 비드의 표면 형태와 코팅된 철 입자의 크기 분석을 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope과 비드의 성분과 그에 따른 각각의 함량을 알아보기 위하여 Energy Dispersive X-ray Spectrometer가 연결된 시스템(FE-SEM/EDX, Hitachi SU-70, Hitachi., JAPAN)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 안정화된 Fe-alginate bead의 생성

3.1.1. Fe-alginate bead의 표면관찰

nZVI가 안정화 되어 있는 alginate bead는 원형의 모양을 가지고 있고 bead 하나의 크기는 대략 1 mm 이하의 크기이다. 가교제 역할을 하고 있는 칼슘 이온

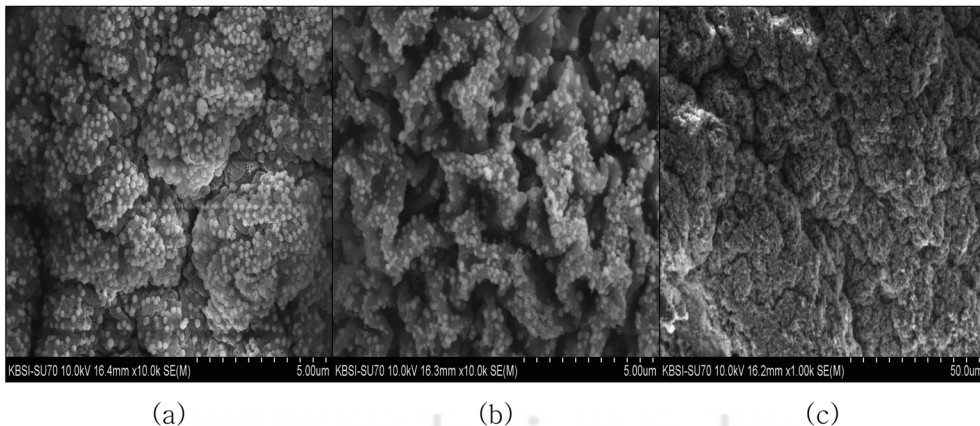


Fig. 1. SEM images of Fe-alginate bead. Volume ratio of $FeCl_2$ and $CaCl_2$ was 1:1(a), 1:2(b) and 2:1(c) respectively.

을 사용하지 않고 철 이온만을 사용하여 alginate bead를 생성시키면 BH_4^- 이온으로 철 이온을 환원시켰을 때 원형의 bead는 형태를 잃어버리게 된다. 그래서 칼슘이온을 철 이온과 함께 사용하여 환원시키면 되면 bead가 파괴가 되지 않고 그대로 형태가 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. alginate bead표면에 안정화 되어있는 nZVI의 분포를 알아보기 위하여 FE-SEM을 이용하여 확인을 해 보았다. Fig. 1은 철 이온과 칼슘이온의 반응함량을 다르게 하여 Fe-alginate bead를 생성시킨 것을 보여준다. Fig. 1(a), (b), (c)는 철 이온과 칼슘 이온의 함량을 각각 1:1(v/v), 1:2(v/v), 2:1(v/v)로 하여 생성시킨 Fe-alginate bead의 표면을 보여준다. 보이는 것처럼 bead 표면에 생성된 Fe 입자는 서로 뭉쳐있지 않고 분산되어 있으며 고정되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 입자의 크기는 대략 100-200 nm의 크기를 가진 형태를 띠고 있고 크기가 비교적 균일함을 확인할 수 있다.

3.1.2. Fe-alginate bead의 성분 분석

Alginate bead표면에 고정된 Fe의 함량을 알아보기 위하여 EDS 스펙트럼으로 성분분석을 하였다. Fig. 2는 위의 FE-SEM구조로부터 얻은 EDS 스펙트럼으로 위와 마찬가지로 Fe^{2+} 이온과 Ca^{2+} 이온의 함량을 각각 1:1(v/v), 1:2(v/v), 2:1(v/v)로 하여 만든 Fe-

alginate bead의 성분과 함량비를 보여준다. 보이는 것처럼 주로 Fe와 O의 함량(wt %)이 대부분을 차지하고 있고 cross linker로 사용된 Ca의 함량은 상대적으로 적은 양임을 나타낸다. 가장 많은 함량을 나타내고 있는 O는 alginate의 구조에서 온 것이다. 일반적으로 예상하였을 때는 철 이온의 함량을 높여서 생성시킨 Fe-alginate bead (2:1, v/v)의 Fe 함량이 상대적으로 가장 많을 것으로 예상되지만 결과에서 확인할 수 있듯이 1:1(v/v)의 비율을 사용하여 생성시킨 bead의 Fe 함량이 상대적 양으로 보았을 때 가장 높았다. 3가지의 다른 Fe-alginate bead의 원소의 함량은 Table 1에 정리하였고 이것으로부터 Fe-alginate bead에 있는 Fe함량을 계산하여 보았다. 그 결과 1:1(v/v), 1:2(v/v), 2:1(v/v)에 대하여 각각 Fe-alginate bead에 포함된 Fe의 함량은 0.3198 g/g, 0.1123 g/g, 0.1592 g/g 으로 나타났다. FeCl_2 와 CaCl_2 의 비율을 1:1(v/v)로 하여 Fe-alginate bead를 생성시키는 것이 Fe의 함량이 가장 높아 nZVI를 생성시키는데 가장 효율적임을 알 수 있다. Fig. 3(a)는 Fe-alginate의 3가지 생성에 따른 XPS 스펙트럼을 보여준다. Boron 피크는 환원제로 사용이 된 BH_4^- 로부터 온 것이고 sodium alginate의 구성성분인 Na, C, 그리고 O피크도 나타난다. Ca피크는 Fe의 피크보다 작은 intensity를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, Fe의 함량이 높을수록 Fe 피크의 intensity는

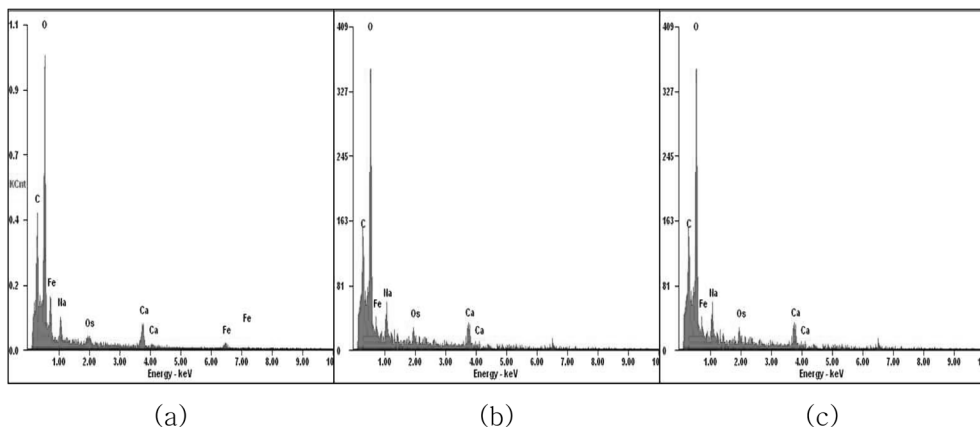


Fig. 2. EDS spectra of Fe-alginate bead. Volume ratio of FeCl_2 and CaCl_2 was 1:1(a), 1:2(b) and 2:1(c) respectively.

Table 1. Element wt % of various Fe-alginate bead

	C	O	Fe	Na	Os	Ca
1:1 volume ratio (Fe : Ca)	17.25	26.90	31.98	04.86	09.66	09.82
1:2 volume ratio (Fe : Ca)	26.34	41.07	11.23	04.26	04.78	11.23
2:1 volume ratio (Fe : Ca)	26.66	36.57	15.92	08.13	09.87	02.85

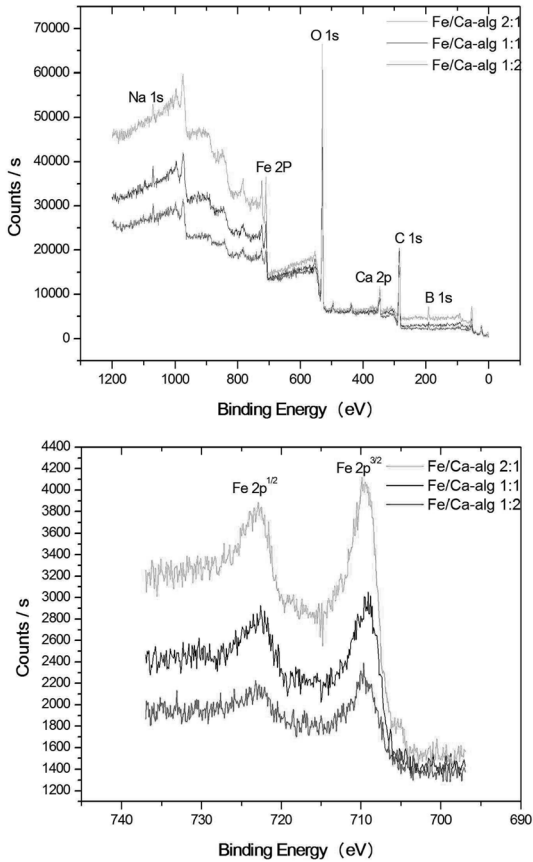


Fig. 3. (a) XPS survey scans of Fe-alginate bead. (b) Fe $2p^{1/2}$ and Fe $2p^{3/2}$ spectra of Fe-alginate bead. Fe $2p^{1/2}$ peak represents Fe^{3+} , while that of Fe $2p^{3/2}$ indicates Fe^0 .

더 증가함을 볼 수 있다. Alginate bead에 고정화 된 Fe의 산화상태를 확인하기 위하여 부분적으로 확대한 피크는 Fig. 3(b)에 나타나있다. 왼쪽에 나타나 있는

$2p^{1/2}$ 피크는 Fe^{3+} 의 원자가 전자에 해당하는 것이고 Fe $2p^{3/2}$ 피크는 Fe^0 의 원자가 전자에 해당되는 것이다. Fe^{3+} 의 원자가전자의 binding Energy는 Fe^0 보다 더 높은 것을 확인할 수 있다. Fe의 함량에 따라 다르게 생성시킨 Fe-alginate bead의 피크는 Fe의 함량이 높을수록 더 강한 intensity를 보인다.

3.2. Fe-alginate bead를 이용한 과염소산 이온의 분해

Fig. 4(a)는 $FeCl_2$ 와 $CaCl_2$ 용액의 비율을 1:1(v/v), 1:2(v/v), 2:1(v/v)로 하여 생성시킨 Fe-alginate bead를 이용하여 10 mg/L의 과염소산 이온을 100 °C에서 분해한 것이다. 화학양론적으로 반응하는 Fe의 양은 과염소산 이온에 비하여 과량을 사용하였고 비균사화 과정에서 얻어지는 농축된 용액의 pH인 7.2로 하여 1시간 단위로 농도의 변화를 4시간동안 측정하였다. 반응이 1시간정도가 지나면 >98% 이상 분해가 되었음을 확인할 수 있고 역반응의 유무를 알아보기 위하여 4시간을 반응시킨 결과 역반응은 거의 일어나지 않았고 과염소산 이온의 분해반응이 거의 완결됨을 확인할 수 있었다. Fe의 함량에 따른 반응속도의 차이는 거의 차이가 일어나지 않아 비슷한 분해효율을 보였다. 온도를 낮추어 과염소산 이온의 분해효율이 줄어드는지를 알아보기 위해서 50 °C에서 동일한 조건으로 실험을 진행 하였다(Fig. 4(b)). 반응결과 50 °C에서도 과염소산 이온은 1시간정도면 >98% 이상 분해가 일어났고 약간의 역반응이 일어나긴 하였지만 거의 분해가 일어났다. 온도를 더 낮추어 상온(25 °C)에서 같은 조건으로 분해를 해본 결과 예상대로 1시간 정도면 과염소산 이온이 >98% 이상 분해가 되는 좋은 효율을 나타내었다(Fig. 4(c)). 예상대로 Fe를 alginate

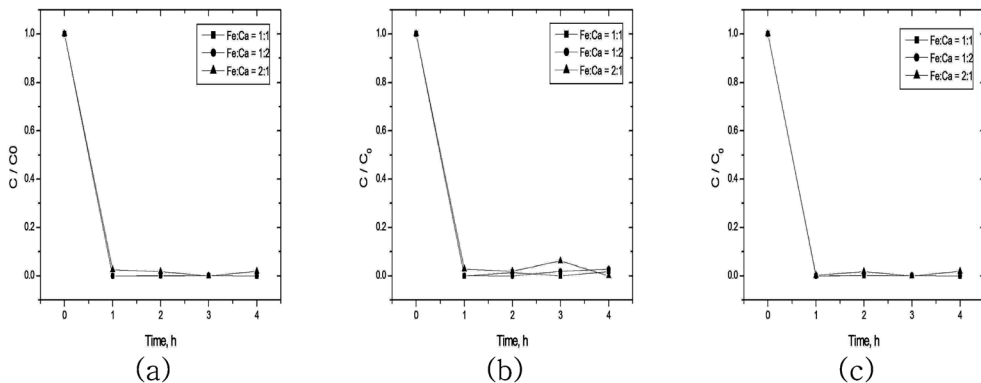


Fig. 4. Reduction of perchlorate ions by Fe-alginate bead at different temperatures. Initial concentration of $[ClO_4^-]$ was 10 mg/L at pH 7.2. Reaction temperature was 100 (a), 50 (b) and 25 (c) respectively.

bead에 고정하여 과염소산 이온을 분해한 결과, Fe를 고정시킬 수 있는 물질을 사용하지 않을 때보다 더 좋은 분해효율을 보였고¹⁹ 다른 stabilizer를 적용시킨 결과들과 비교하여 도 좋은 반응성을 보였다.²⁰

4. 결 론

본 연구에서는 nZVI의 효과적인 반응성을 위하여 alginate bead로 고정화 시켜 과염소산 이온을 분해하였다. Alginate bead를 생성시키기 위하여 cross linker인 Ca^{2+} 이온을 이용하여 Fe^{2+} 의 환원시 bead가 파괴되는 것을 막았고, 생성된 bead를 Fe-SEM으로 관찰한 결과 Fe^0 은 분산이 되어 alginate bead표면에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Fe^{2+} 와 Fe^0 이 같이 공존함을 XPS 스펙트럼으로 확인할 수 있었고, EDS 스펙트럼으로 Fe-alginate bead를 분석한 결과 bead의 표면에 존재하는 Fe의 함량은 $FeCl_2$ 와 $CaCl_2$ 용액을 1:1(v/v)로 하여 생성하였을 때 가장 높은 함량비율을 보였다. 생성된 Fe-alginate bead를 이용하여 과염소산 이온을 분해한 결과 온도에 따른 효율은 예상과는 달리 차이가 별로 없었고 $FeCl_2$ 와 $CaCl_2$ 용액 비율에 다른 Fe-alginate bead의 분해효율도 차이가 거의 없었다. 그래서 1:1(v/v)로 생성시킨 bead가 과염소산분해에 대하여 가장 효과적인 것으로 판단이 되며 친환경적인 alginate stabilizer를 사용하여 큰 장점이 있음을 알 수 있었다. 우리가 적용시킨 과염소산 이온의 분해이외에도 다른 여러 가지 환경오염 물질에도 응용이 가능할 것으로 생각되어 지며 또한 alginate bead를 사용함에 있어서 재사용의 가능성을 고려하여 이에 대한 연구가 계속 진행이 되어야 하겠다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 기초 연구과제(2008) 지원에 의하여 진행되었다.

참고문헌

1. J. C. Moreno, H. Bikker, M. J. E. Kempers, A. S. P. Van Trotsenburg, F. Bass, J. J. M. de Vijlder, T. Vulsm and C. Ris-Stalpers, *New Engl. J. Med.*, **347**, 95-100(2002).
2. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), Perchlorate: Overview of issues, Status, and Remedial Options; PERCHLORATE-1; Perchlorate Team, ITRC, Washington, DC. 2005.
3. A. Hooper, R. J. Powell, T. J. Marshall and R. J. Neat, *J. Power Sources* **27**, 3-13(1989).
4. J. M. Permut and G. Goulart, *J. Power Sources.*, **55**, 93-96(1995).
5. S. M. Ponder, J. G. Darab and T. E. Mallouk, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2564-2569(2000).
6. P. Zhang, X. Tao, Z. Li and R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3597-3603(2002).
7. S. M. Ponder, J. G. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edlstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, D. K. Shuh and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **13**, 479-486(2001).
8. F. Li, C. Vipulanandan and K. K. Mohanty, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **223**, 103-112(2003).
9. B. Schrick, B. W. Hydutsky, J. L. Blough and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **16**, 2187-2193(2004).
10. X. Q. Li, D. W. Elliott and W. X. Zhang, *Mater and Eng Aspects.*, **31**, 111-122(2006).
11. H. Kim, H.-J. Hong, S.-H. Kim and J.-W. Yang, *J. Haz Mater.*, **176**, 1038-1043(2010).
12. D. W. Elliot and W. X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4922-4926(2001).
13. S. R. Kanel, B. Manning, L. Charlet and H. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1291-1298(2005).
14. S. Choe, S. H. Lee, Y. Y. Chang and K. Y. Hwang, J. Kim, *Chemosphere.*, **42**, 367-372(2001).
15. C. B. Wang and W. X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2154-2156(1997).
16. J. Cao, D. Elliott and W. X. Zhang, *J. Nanopart. Res.*, **7**, 499-506(2005).
17. F. He and D. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3314-3320(2005).
18. G. S. Anisha and P. Prema, *Bioresour. Technol.*, **99**, 3325-3330(2008).
19. S. Y. Oh, P. Chiu, B. J. Kim and D. Cha, *J. Haz. Mater.*, **129**, 304-307(2006).
20. Z. Xiong, D. Zhao and G. Pan, *Water Res.*, **41**, 3497-3505(2007).