

## PENGARUH VARIASI pH TERHADAP PENGUKURAN ASAM OKSALAT DENGAN ELEKTRODA GRAPHENE OXIDE TERMODIFIKASI NANOBENTONIT SECARA SIKLIK VOLTAMETRI

### THE EFFECT OF VARIOUS pH VALUES ON MEASUREMENT OXALIC ACID USING NANOBENTONITE MODIFIED GRAPHENE OXIDE ELECTRODE BY CYCLIC VOLTAMMETRY

*Eka Candra Saputra and Pirim Setiarso\**

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Universitas Negeri Surabaya  
Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761*

\* Corresponding author, tel/fax : 0817 0396 6693, email: [Pirimsetiarso@unesa.ac.id](mailto:Pirimsetiarso@unesa.ac.id)

**Abstrak.** Telah dipelajari pengaruh pH pada pengukuran asam oksalat menggunakan elektroda Graphene oxide termodifikasi nanobentonit dengan metode siklik voltametri. Graphene oxide dan nanobentonit masing-masing telah berhasil disintesis metode Improved Hummer dan Sonochemical. Elektroda dibuat dari campuran Graphene oxide:nanobentonit:parafin dengan perbandingan 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2. Variasi pH yang dipelajari yaitu 3,5; 4; 4,5; 5; dan 5,5. Kedua material tersebut di karakterisasi dengan FTIR dan PSA. Spektrum FTIR Graphene oxide membuktikan bahwa Graphene oxide telah berhasil disintesis dengan memunculkan gugus -OH pada bilangan gelombang  $3445\text{cm}^{-1}$ , tekukan C=C pada bilangan gelombang  $1622\text{cm}^{-1}$ , regangan gugus C-O pada bilangan gelombang  $1225\text{cm}^{-1}$  dan regangan gugus epoksi C-O-C pada bilangan gelombang  $1042\text{cm}^{-1}$ . Spektrum FTIR nanobentonit menunjukkan serapan kuat pada bilangan gelombang  $1028\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan gugus Si-O-Si, pada bilangan gelombang  $793\text{cm}^{-1}$  menunjukkan regangan gugus Al-O-Si. Sementara data PSA menunjukkan bahwa distribusi partikel graphene oxide sebanyak 5% berukuran  $0,61\mu\text{m}$ . Data PSA menunjukkan bahwa distribusi partikel nanobentonit sebanyak 5% berukuran  $1,09\mu\text{m}$ . Hasil penentuan elektroda komposisi terbaik yaitu pada perbandingan komposisi 3:5:2 dengan arus puncak anodik sebesar  $3,29 \times 10^{-3}\text{ A}$ . Pengukuran asam oksalat terbaik pada kondisi pH larutan 4,5 dengan arus puncak anodik sebesar  $3,76 \times 10^{-3}\text{ A}$ .

**Kata kunci :** voltametri siklik, elektroda Graphene oxide termodifikasi nanobentonit, asam oksalat

**Abstract.** The effect of pH on the measurement of oxalic acid using nanobentonite modified Graphene oxide electrodes with the cyclic voltammetry method. Graphene oxide and nanobentonite have been successfully synthesized by the Improved Hummer and Sonochemical methods. Electrodes are made from a mixture of Graphene oxide: nanobentonite: paraffin in a ratio of 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2. The pH variations studied were 3.5; 4; 4.5; 5; and 5.5. Both materials were characterized by FTIR and PSA. The FTIR spectrum of Graphene oxide proves that Graphene oxide has been successfully synthesized by raising the -OH group at wave number  $3445\text{cm}^{-1}$ , bend C=C at wave number  $1622\text{cm}^{-1}$ , the strain of C-O group at wave number  $1225\text{cm}^{-1}$ , and strain of epoxy group C-O-C at wave number  $1042\text{cm}^{-1}$ . The nanobentonite FTIR spectrum shows strong absorption at wave number  $1028\text{cm}^{-1}$  indicating strain of the Si-O-Si group, at wave number  $793\text{cm}^{-1}$  indicating the strain of the Al-O-Si group. While the PSA data show that the distribution of graphene oxide particles as much as 5% measuring  $0.61\mu\text{m}$ . PSA data show that the distribution of 5% nanobentonite particles is  $1.09\mu\text{m}$ . The results of the determination of the best composition electrode are at a ratio of 3:5:2 with an anodic peak current of  $3.29 \times 10^{-3}\text{ A}$ . The best measurement of oxalic acid at the pH of the solution 4.5 with an anodic peak current of  $3.76 \times 10^{-3}\text{ A}$ .

**Key words:** cyclic voltammetry, nanobentonite modified Graphene oxide electrode, oxalic acid

## PENDAHULUAN

Asam oksalat secara alami ditemukan pada tumbuhan dan hewan, dan juga sering kali dikonsumsi manusia pada olahan makanan seperti bayam, kacang, kedelai, serta daging [1]. Garam-garam oksalat yang terbentuk pada tubuh terbawa pada pembuluh darah kemudian menyebabkan pengendapan pada saluran urin sehingga menyebabkan terjadinya batu ginjal [2]. Asam oksalat dapat mencemari lingkungan sebagai limbah pada industri tekstil, pewarna, dan metalurgi [2].

Salah satu faktor yang mempengaruhi proses analisis pada metode siklik voltametri adalah pH. Ketika reaksi oksidasi dan reduksi berlangsung, sampel mengalami pelepasan ion  $H_3O^+$  atau  $OH^-$  yang dapat mempengaruhi proses analisis sampel [3].

Keunggulan siklik voltametri diantara lain waktu analisis yang cepat, sensitivitas dan selektivitas tinggi, batas deteksi rendah [4]. Metode siklik voltametri menggunakan 3 jenis elektroda meliputi elektroda kerja, pembanding dan pembantu. Elektroda kerja yang paling umum digunakan dalam analisis voltametri terbuat dari karbon.

Dari berbagai jenis alotrop karbon salah satunya adalah *Graphene oxide*. *Graphene oxide* dilaporkan dapat digunakan sebagai material elektroda [3]. *Graphene oxide* memiliki nilai konduktivitas elektrik 103,3 S/cm [5]. *Graphene oxide* memiliki luas permukaan 890 m<sup>2</sup>/g [6]. Dibandingkan dengan grafit nilai konduktivitas elektrik sebesar 3,3 S/cm [7] dan luas permukaan sebesar 0,6 m<sup>2</sup>/g [8]. Kedua nilai tersebut menunjukkan bahwa *Graphene oxide* lebih unggul dibanding karbon sebagai material elektroda kerja.

Bentonit merupakan salah satu jenis clay monmorilonit yang dapat digunakan sebagai material *nanoclay* dan nanokomposit polimer. Nanobentonit merupakan bentonit yang memiliki ukuran nano, sifat yang lebih unggul disebabkan efek kuantum pada skala partikel berskala nano menunjukkan sifat kelistrikan berupa meningkatkan konduktivitas elektrik dari material [9]. Elektroda yang termodifikasi dapat meningkatkan selektivitas elektroda, sifat elektrokatalitik, dan membatasi interferensi pada sampel. Material elektroda *Graphene oxide* akan dimodifikasi dengan nanobentonit untuk

meningkatkan performa dibanding elektroda *Graphene oxide*.

Pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efek pH pada pengukuran asam oksalat menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nanobentonit dengan metode siklik voltametri.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Penelitian ini menggunakan bahan: Kawat tembaga, grafit pensil "faber-castle", bentonit, parafin, HCl p.a 37% (v/v) SAP, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a 97% (v/v) SAP, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O p.a Merck, larutan C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O, larutan C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, aquades, aquademineral, KMnO<sub>4</sub>, serbuk Zn, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v), etanol 96% (v/v), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> p.a 85% (v/v) SAP.

### Alat

Penelitian ini menggunakan alat: voltametri 797 VA *computrace*, elektroda Ag/AgCl, ayakan 300 mesh, amplas, termometer, elektroda platina, pH meter, botol semprot, peralatan gelas, *ultrasonic Bath*, neraca analitik, *sentrifuge*, *hotplate magnetic stirrer*, instrumen FTIR, instrumen PSA.

### Prosedur Penelitian

#### Sintesis *Graphene oxide*

*Graphene oxide* disintesis dari grafit menggunakan metode *improved Hummer* [10,3]. 1 gram Grafit di stirrer di dalam campuran larutan asam sulfat 97% p.a dan asam fosfat 85% p.a dengan perbandingan 9:1 (v/v) selama 6 jam. Sebanyak 6 gram KMnO<sub>4</sub> ditambahkan dan distirrer kembali selama 18 jam dengan suhu 50°C. Ditambahkan 400 mL aquademineral berikutnya diendapkan dan didekantasi.

Endapan dicuci menggunakan masing-masing 10 mL aquademineral, HCl 1M, dan etanol 96%. Endapan disentrifus kecepatan 4000 rpm selama 20 menit. Endapan dipanaskan dalam oven pada suhu 70°C selama 24 jam. Diperoleh grafit oksida.

Sebanyak 0,05 gram grafit oksida didispersikan dalam aquademineral untuk disonikasi selama 2 jam. Larutan diaduk dengan *magnetic stirrer* kemudian ditambahkan 10 mL HCl 37%. 30 menit berikutnya ditambahkan 0,8 gram Zn dan ditambahkan lagi 10 mL HCl 30 menit berikutnya. Larutan didiamkan selama 24 jam. Endapan dicuci dengan aquademineral

sampai pH 7 dan dipanaskan pada suhu 100°C dalam oven selama 24 jam.

*Graphene oxide* kemudian dikarakterisasi dengan instrumen FTIR dan PSA.

### Sintesis Nanobentonit

Nanobentonit disintesis dengan metode sonochemical [11]. Sebanyak 20 gram bentonit didispersikan ke dalam 50 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M dan distirrer 6 jam. Kemudian campuran ditutup dengan penutup plastik selama 24 jam. Campuran dicuci dengan aquades panas. Disaring antara filtrat dan endapan. Diperoleh bentonit teraktivasi.

Sebanyak 0,18 gram Bentonit teraktivasi didispersikan ke dalam etanol 96%. Campuran tersebut disonikasi selama 2 jam kemudian dikeringkan dalam oven.

Nanobentonit kemudian dikarakterisasi dengan instrumen FTIR dan PSA.

### Pembuatan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nanobentonit

Elektroda tersusun atas kabel tembaga, *Graphene oxide*, nanobentonit dan parafin. Variasi campuran *Graphene oxide*, nanobentonit dan parafin perbandingannya 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2 (b/b). Campuran tersebut dimasukkan pada pipa isolator yang dihubungkan pada bagian tembaga yang sudah terkelupas dari pelindungnya. Sebelum dilakukan pengukuran, di haluskan menggunakan kertas amplas pada bagian atas elektroda.

### Penentuan elektroda komposisi terbaik

Elektroda berbagai komposisi di uji di dalam sel voltametri terdiri dari 10

mL asam oksalat 50 ppm, 10 mL KCl 5000 ppm, dan 5 mL buffer sitrat pH 4,5. Pada instrumen voltametri diukur pada potensial -0,8 V sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai 50 mV/s.

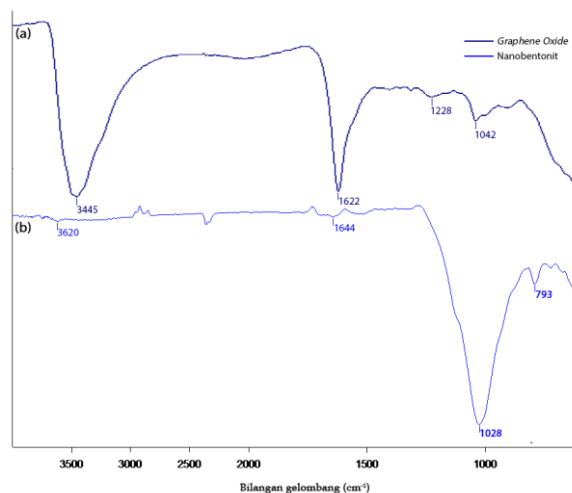
### Efek berbagai pH pada pengukuran asam oksalat

Pengaruh pH dalam pengukuran asam oksalat di uji di dalam sel voltametri menggunakan elektroda komposisi terbaik. Sel voltametri terdiri dari campuran larutan asam oksalat 50 ppm KCl 5000 ppm dan variasi pH buffer sitrat 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5 yang telah diukur sdengan pH meter digital. Pada instrumen voltametri diukur pada potensial potensial -0,8 V sampai dengan 1,5 V. waktu deposisi yang digunakan selama 5s dan laju pindai 50 mV/s.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi *Graphene oxide* dan Nanobentonit

Gambar 1 menunjukkan spektrum FTIR dari *Graphene oxide* dan nanobentonit. Gambar 1 (a) *Graphene oxide* yang dihasilkan dari sintesis Improved Hummer



**Gambar 1.** Spektrum FTIR *Graphene oxide* (a) dan nanobentonit (b)

Pirim & Taufik [12] mengkarakterisasi grafit menunjukkan tidak ada serapan hal ini menunjukkan bahwa gugus yang terdapat pada grafit hanya ada ikatan C-C sp<sup>3</sup>. Gambar 1 (a) terdapat serapan di berbagai bilangan gelombang menunjukkan bahwa proses sintesis telah berhasil dan ditunjukkan pada bilangan gelombang 3445cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya regangan gugus O-H fenolik. Bilangan gelombang 1622 cm<sup>-1</sup> menunjukkan tekukan gugus aromatik C=C. Pada bilangan gelombang 1228cm<sup>-1</sup> menunjukkan regangan gugus fenolik C-O. Pada bilangan gelombang 1042cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya regangan gugus epoksi C-O-C. Spektrum IR diatas menunjukkan bahwa grafit telah mengalami perubahan gugus fungsi hadirnya serapan pada daerah bilangan gelombang yang sesuai dengan spektrum IR pada *Graphene oxide*. Spektrum ini sangat mirip seperti yang dilaporkan oleh Pirim & Taufik [12].

Darvishi & Morsali [11] mengkarakterisasi bentonit dan nanobentonit menunjukkan tidak ada perbedaan pada gugus fungsinya. Gambar 1(b) menunjukkan spektrum FTIR Nanobentonit yang telah disintesis dengan metode sonochemical. Bilangan gelombang 3620cm<sup>-1</sup> terdapat serapan lemah yang menunjukkan regangan O-H. Daerah bilangan

gelombang  $1644\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan tekukan gugus O-H mengindikasikan adanya molekul air dalam struktur nanobentonit. Serapan kuat pada  $1028\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan gugus Si-O-Si. Bilangan gelombang  $793\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan Al-O-Si. Spektrum FTIR nanobentonit ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Darvishi & Morsali [11].

**Tabel 1.**Persebaran partikel *Graphene oxide* dan nanobentonit.

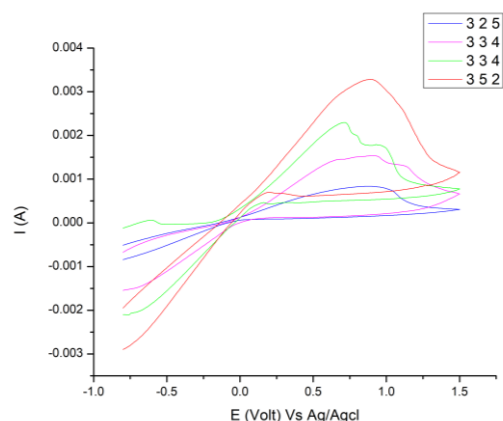
Persen Distribusi (%)	Diameter Partikel ( $\mu\text{m}$ )	
	Graphene Oxide	Nanobentonit
5	0,61	1,09
10	8,69	1,83
50	184,41	17,92

Tabel 1 menunjukkan persebaran partikel GO dan nanobentonit. GO yang telah disintesis pada distribusi 5%, 10% dan 50% memiliki ukuran partikel 0,61; 8,69; dan 184,41  $\mu\text{m}$  menunjukkan pada tahap sonikasi, getaran ultrasonik mengubah struktur pada grafit dan mengalami pemutusan ikatan antar lapisan atau eksfoliasi, menyebabkan terbentuknya lembaran-lembaran *Graphene oxide* yang memiliki ukuran lebih kecil dari grafit.

Ukuran Nanobentonit pada persebaran 5%, 10%, dan 50% memiliki ukuran partikel sebesar 1,09; 1,83; dan 17,92  $\mu\text{m}$ . Penelitian Degtyareva [13] menghasilkan nanobentonit dengan ukuran antara 25-95  $\mu\text{m}$ , dibandingkan dengan penelitian ini, nanobentonit memiliki persebaran ukuran partikel yang lebih kecil. Pada tahap sonikasi, bentonit mengalami deagregasi, merusak struktur partikel menjadi ukuran yang lebih kecil [14].

#### Komposisi elektroda terbaik.

Elektroda kerja pada penelitian ini tersusun dari *Graphene oxide*, nanobentonit dan parafin pada berbagai variasi diuji untuk memperoleh elektroda kerja dengan performa terbaik dalam mempelajari efek pH dalam analisis asam oksalat.

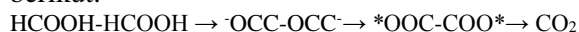


**Gambar 2.** Voltamogram asam oksalat konsentrasi 50 ppm dengan elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nanobentonit berbagai variasi

Tampak perbedaan voltamogram pada gambar 2 yang diakibatkan perbedaan komposisi nanobentonit menyebabkan arus pengukuran mengalami peningkatan. Hal ini ditinjau dari material penyusun elektrodanya. *Graphene oxide* bersifat konduktor, nanobentonit sebagai adsorben pada sampel sehingga sampel akan terakumulasi di sekitar elektroda, dan parafin yang bersifat isolator. Sehingga komposisi elektroda dengan bagian parafin lebih sedikit menyebabkan konduktivitas elektron lebih tinggi sehingga arus yang dihasilkan lebih besar dan dibantu dengan nanobentonit sebagai adsorben yang mengakumulasi sampel disekitar elektroda. Pada elektroda dengan Hal ini ditunjukkan pada elektroda dengan komposisi 3:5:2 memiliki arus puncak anodik paling tinggi dengan nilai  $3,29 \times 10^{-3}\text{ A}$ . Elektroda kerja dengan komposisi 3:5:2 dipilih untuk menentukan efek pH pada pengukuran asam oksalat.

#### Efek berbagai pH pada pengukuran asam oksalat

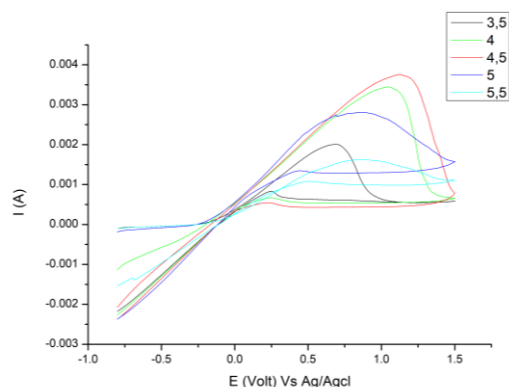
Menurut Kesavan [2] Asam oksalat mengalami oksidasi secara elektrokimia melalui mekanisme Kolbe, dimana anion oksalat mengalami dekarboksilasi dan membentuk  $\text{CO}_2$ . Mekanisme Kolbe pada asam oksalat sebagai berikut:



Berdasarkan mekanisme tersebut asam oksalat melepaskan  $\text{H}^+$  ke dalam larutan yang dapat mempengaruhi pH larutan. Sehingga untuk menjaga pH agar tetap stabil saat melakukan

pengukuran digunakan buffer sitrat. Buffer sitrat memiliki rentang pH dari 2,5 – 7.0 memiliki rentang yang luas untuk menganalisis asam oksalat dalam berbagai pH [15].

Efek pH diamati dengan menggunakan elektroda kerja dengan komposisi terbaik, dengan mengukur potensial pada -0,8 sampai dengan 1,5 Volt. Diperoleh voltamogram pada gambar 3.



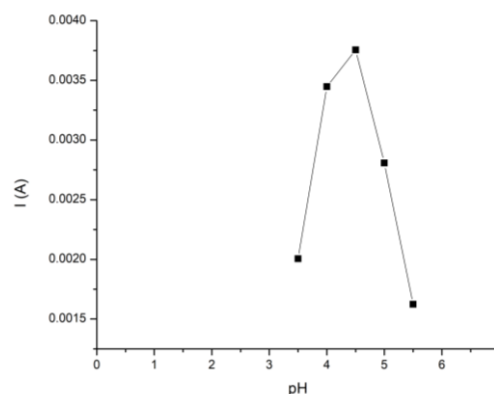
**Gambar 3.** Voltamogram asam oksalat konsentrasi 50 ppm dengan variasi pH

Voltamogram menunjukkan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nanobentonit dapat mengoksidasi asam oksalat menjadi carbon dioksida sesuai dengan Mekanisme Kolbe. Hal ini ditunjukkan pada voltamogram hanya muncul satu puncak pada arus anodik atau  $I_{pa}$ . Arus puncak katodik atau  $I_{pc}$  tidak muncul pada voltamogram tersebut. Maka dari itu puncak pada voltamogram ditandai diidentifikasi sebagai reaksi oksidasi asam oksalat.

**Tabel 2.** Nilai pH vs nilai  $I_{pa}$

pH	Nilai $I_{pa}$
3,5	$2,006 \times 10^{-3}$
4	$3,448 \times 10^{-3}$
4,5	$3,756 \times 10^{-3}$
5	$2,808 \times 10^{-3}$
5,5	$1,623 \times 10^{-3}$

Berdasarkan nilai tersebut dibuat grafik untuk mengetahui pH optimum dari pengukuran asam oksalat secara siklik voltametri. Nilai pH sebagai sumbu X, dan nilai  $I_{pa}$  sebagai sumbu Y. grafik tersebut ditunjukkan pada gambar 4.



**Gambar 4.** Grafik pH vs Arus puncak

Gambar 4 menunjukkan nilai pH vs arus puncak anodik pada pengukuran asam oksalat. Diperoleh nilai arus puncak tertinggi pada pH 4,5. Voltamogram dengan puncak arus anodik paling tinggi ditunjukkan pada voltamogram pH 4,5. Pada kondisi tersebut asam oksalat mengalami oksidasi secara optimum dibandingkan dengan pH yang lain ditunjukkan dengan nilai arus puncak anodik yang kecil. Karena asam oksalat memiliki nilai pKa 4.40 maka ketika pH meningkat sampai 5.5, arus mengalami penurunan yang disebabkan pengukuran berada di luar rentang pH asam oksalat. Sehingga dapat diketahui bahwa pengukuran optimum asam oksalat pada pH 4,5.

## KESIMPULAN

Dari Penelitian ini ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Hasil karakterisasi FTIR *graphene oxide* menunjukkan sintesis berhasil dengan hadirnya gugus O-H fenolik, C=C aromatik, C-O, C-O-C epoksi. Nanobentonit terdapat gugus O-H, Si-O-Si, dan Al-O-Si. Hasil karakterisasi PSA menunjukkan ukuran *graphene oxide* dengan sebaran 5% berukuran  $0,61\mu\text{m}$ , nanobentonit dengan sebaran 5% berukuran  $1,09\mu\text{m}$ .
2. Diperoleh komposisi terbaik untuk pengukuran asam oksalat *Graphene oxide*:nanobentonit:parafin dengan perbandingan 3:5:2.
3. Efek pH pada pengukuran asam oksalat menunjukkan arus puncak anodik tertinggi pada pH 4,5.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Asadollahzadeh. H, & Ranjbar. M. 2016. Modified Carbon Paste Electrode In2S3/CPE Nanoparticles for Electrochemical

- Determination of Oxalic Acid by Cyclic Voltammetry. *Journal of Cluster Science*. 28(3):1273-1283.
2. Kesavan, L, Kalekar A. M, Damlin P., Kvarnström, C. 2019. Reduced Graphene Oxide supported palladium nano-shapes for electro-oxidation of oxalic Acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 847:113167.
  3. Setiarso, P., & Lukmana, K. M. 2018. Synthesis of Graphene Oxide Electrode for Paracetamol Analysis by Cyclic Voltammetry. *Asian Journal of Chemistry*, 30(10), 2289–2293.
  4. Rofiansyah, Ardi. & Setiarso Pirim. 2016. “Penggunaan Zeolit sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon untuk Analisis Cd(II) secara Cyclic Stripping Voltammetry”. *Skripsi*. Surabaya: Universitas Negeri Surabaya.
  5. Mohan, V. B., Brown, R., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. 2015. Characterisation of reduced *graphene oxide*: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering: B*, 193, 49–60.
  6. Montes-Navajas, P., Asenjo, N. G., Santamaría, R., Menéndez, R., Corma, A., & García, H. (2013). Surface Area Measurement of *Graphene oxide* in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 29(44), 13443–13448.
  7. Helmenstine, Anne Marie. 2019. *Table of Electrical Resistivity and Conductivity*. Thoughtco.
  8. Shornikova, O.N., Kogan, E.V., Sorokina, N.E., Avdeev, V.V. 2009 The specific surface area and porous structure of graphite material. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 83(6):1022-1025.
  9. Čitaković, Nada. 2019. Physical Properties of Nanomaterials. *Journal Military Technical Courier*. 67(1):159-171.
  10. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Tour, J. M. 2010. Improved Synthesis of Graphene oxide. *American Chemical Society Nano*, 4(8), 4806–4814.
  11. Darvishi, Z, & Morsali, A. 2010. Synthesis and characterization of Nano-bentonite by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18(1):238-242.
  12. Setiarso, Pirim & Hidayatulloh, Taufik. 2019. Graphene oxide-paraffin as Working Electrode for Cyclic Voltammetry Analysis for Cadmium (II). *Asian Journal Of Chemistry*. pp 575-580 Vol. (31)No. 3
  13. Degtyareva I. A., A. M. Ezhkova, A. Kh. Yapparova, I. A. Yapparova, V. O. Ezhkova, E. V. Babyninb, A. Ya. Davletshinaa, T. Yu. Motinaa, and D. A. Yapparovc. 2016. Production of Nano-Bentonite and the Study of Its Effect on Mutagenesis in Bacteria *Salmonella typhimurium*. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. Vol 11. 663-670.
  14. Sulena P. Hedberg, J. Eva B. Susanna W. Inger O, W. 2016. Effect of sonication on particle dispersion, administered dose and metal release of non-functionalized, non-inert metal nanoparticles. *Journal Nanoparticle res*. Vol 18 285.
  15. Nozawa Nozawa S.R, I.C. Rigoli, G. Thedei Jr. and A. Rossi. 1994. Mind the buffering capacity of citric acid. *Departamento de Química, FFCLRP-USP*, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil.