

## РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СВЯЗЫВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА С КРАСИТЕЛЯМИ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Е. В. Духопельников<sup>1,2</sup>, Д. А. Песина<sup>1</sup>, Е. Г. Березняк<sup>1</sup>, Н. А. Гладковская<sup>1\*</sup>

УДК 543.42.062

<sup>1</sup> Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины, 61085, Харьков, Украина

<sup>2</sup> Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 61077, Харьков, Украина; e-mail: nataligladkovskaya@gmail.com

(Поступила 20 июня 2019)

Изучена возможность использования магнитных наночастиц в качестве адсорбента для эффективного удаления анионных красителей из водных растворов. Методом спектроскопии в видимой области проведено исследование связывания эозина, тартразина и зеленого стойкого с суперпарамагнитными наночастицами  $Fe_3O_4$ . Параметры взаимодействия (константа и место связывания) получены из данных спектрофотометрического титрования с использованием модели Ленгмюра для равновесного связывания. Высокие константы связывания ( $\sim 10^5 M^{-1}$ ) свидетельствуют о перспективности применения магнитных наночастиц для выведения анионных красителей из загрязненных вод.

**Ключевые слова:** наночастица магнетита, анионный краситель, параметр связывания, спектрофотометрия.

The possibility of using magnetic nanoparticles as an adsorbent for the effective removal of anionic dyes from aqueous solutions was investigated. The binding of eosin, tartrazine, and fast green with superparamagnetic  $Fe_3O_4$  nanoparticles was studied using Vis spectroscopy. The binding parameters (constant and binding site) were obtained from spectrophotometric titration data using the Langmuir model for equilibrium binding. High values of binding constants ( $\sim 10^5 M^{-1}$ ) indicate the promise of using magnetic nanoparticles to remove anionic dyes from polluted waters.

**Keywords:** magnetite nanoparticle, anionic dye, binding parameter, spectrophotometry.

**Введение.** Многие красители, широко используемые на предприятиях химической промышленности, токсичны [1—3]. Попадание этих веществ в сточные воды приводит к нежелательным изменениям в водных экосистемах: увеличивается химическое потребление кислорода, уменьшаются проникновение света и прозрачность [4]. Это негативно сказывается на фотосинтетической деятельности водных организмов. В силу мутагенных и канцерогенных эффектов красители даже при низких концентрациях оказывают неблагоприятное влияние на здоровье человека [5, 6]. Медленная биodeградация красителей, их устойчивость к свету, теплу и окислителям [7] определяют важность разработки эффективных и экологически безопасных методов очистки сточных вод. Среди таких методов (см., например, [8]) наиболее распространена адсорбция [9, 10]. Ее преимущества заключаются в простоте использования, экономичности и возможности повторного применения адсорбентов [11—13].

Обычно адсорбенты представляют собой частицы с высокой пористостью, которая обеспечивает достаточную площадь поверхности для адсорбции. Однако наличие внутрочастичной диффузии может привести к снижению скорости адсорбции и уменьшению степени заполнения [14]. Поэтому

---

## CALCULATION OF BINDING PARAMETERS OF MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES WITH DYES FROM SPECTROPHOTOMETRY DATA

E. V. Dukhopelnikov<sup>1,2</sup>, D. A. Pesina<sup>1</sup>, E. G. Berezhnyak<sup>1</sup>, N. A. Gladkovskaya<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> O. Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 61085, Ukraine; <sup>2</sup> V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 61077, Ukraine; e-mail: nataligladkovskaya@gmail.com)

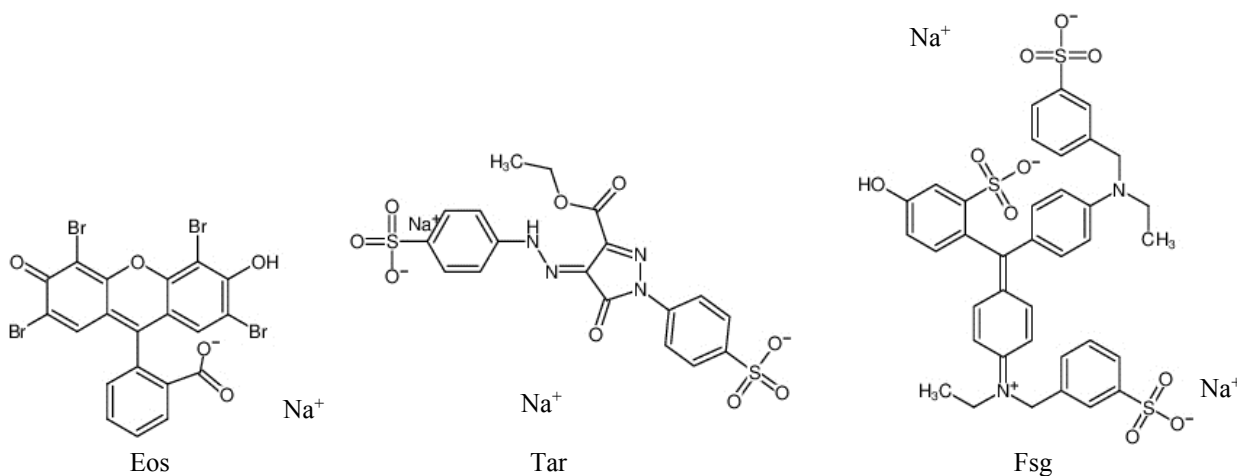
особый интерес представляют частицы с большой площадью поверхности и малым диффузионным сопротивлением. Эти свойства, а также значительная адсорбционная емкость и высокий показатель кинетики адсорбции присущи магнитным наночастицам (МНЧ) [15]. Дополнительное преимущество МНЧ над другими адсорбентами — возможность сепарации их комплексов с различными молекулами с помощью внешнего магнитного поля [16, 17]. Кроме того, МНЧ активно используются для выведения не только красителей [18], но и органических загрязнений различных типов [19, 20], ионов тяжелых металлов [21—23], радиоактивных отходов [24], микроводорослей [25, 26] и т. д.

Критерии эффективности использования МНЧ в качестве сорбента для красителей — прочность образовавшихся комплексов (константа или свободная энергия связывания) и их стехиометрия (количество молекул красителя, которые могут адсорбироваться на одной НЧ). Один из широко используемых экспериментальных методов определения этих параметров связывания — спектроскопия в видимой и УФ областях. Однако незначительные смещения спектров образующихся комплексов относительно полос поглощения свободных компонентов при адсорбционном взаимодействии ограничивают применение этого метода, поскольку перекрывание спектров затрудняет анализ данных и расчет константы и места связывания.

Цель данной работы — разработка экспериментальной спектрофотометрической методики и подбор модели для анализа данных, которые позволяют достоверно и быстро проводить количественную оценку эффективности использования МНЧ для связывания и выведения из растворов различных анионных красителей. Для решения проблемы разделения спектров в исследуемых системах использованы магнитные свойства НЧ. Под действием внешнего магнитного поля МНЧ и связанные с ними молекулы красителя полностью “выседают” из суспензии. В этом случае регистрируются спектры только свободных молекул красителя, что позволяет легко определять концентрацию как свободных, так и адсорбированных молекул красителя.

Предлагаемый подход апробирован на системах МНЧ—анионный краситель. Исследовано связывание НЧ с тремя ароматическими красителями, имеющими существенные различия в структуре молекул: эозином (Eos), тартразином (Tar) и зеленым стойким (Fsg). Для анализа полученных экспериментальных изотерм адсорбции наиболее адекватной оказалась модифицированная модель связывания Ленгмюра. Эффективность применения суперпарамагнитных НЧ оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (SPION) для сорбции исследуемых красителей оценена по рассчитанным параметрам связывания.

**Материалы и методы.** Исследования проведены методом спектроскопии в видимой области. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Specord M40 (Германия). Ошибка измерения интенсивности спектра 0.005 опт. ед. Наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со средним диаметром  $11 \pm 3$  нм синтезированы криохимическим методом [27, 28] в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины. Анионные ароматические красители Eos, Tar и Fsg (Sigma) использованы без дополнительной очистки.



Исходная суспензия готовилась путем диспергирования сухих НЧ в растворе красителя. В ходе титрования раствор красителя такой же концентрации добавлялся в систему МНЧ—краситель. Таким образом концентрация SPION изменялась, а концентрация красителя в суспензиях поддерживалась постоянной.

Концентрация красителей в водном растворе определена с помощью коэффициентов молярной экстинкции:  $\epsilon_{508} = 8.19 \cdot 10^4$  для Eos [29],  $\epsilon_{426} = 2.41 \cdot 10^4$  для Tar [30] и  $\epsilon_{626} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  для Fsg [31]. Для расчета молярной концентрации SPION в суспензии взята молекулярная масса  $2.1 \cdot 10^6$  Да, рассчитанная для частицы сферической формы диаметром 11 нм с плотностью минерала магнетита  $5.18 \text{ г/см}^3$  [32].

Для разрушения агрегатов НЧ каждая суспензия подвергалась ультразвуковой обработке с помощью диспергатора УЗДН-2Т (мощность 1 кВт) на частоте 22 кГц в течение 10 мин. Далее суспензия выдерживалась в течение 20 мин на самарий-кобальтовом магните с индукцией магнитного поля 0.42 Тл. Степень осаждения НЧ магнетита контролировалась по его полосе поглощения с максимумом 340 нм. Считается, что при достижении нулевого поглощения на этой длине волны НЧ и их комплексы с красителями отсутствуют в надосадочной жидкости, полностью оседая под действием магнитного поля.

Спектры поглощения исследуемых систем зарегистрированы в областях поглощения красителей 400—550 нм (Eos), 340—550 нм (Tar) и 500—710 нм (Fsg).

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены спектры поглощения надосадочной жидкости систем МНЧ—краситель при различных соотношениях концентраций компонентов. При увеличении относительной концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $C_{\text{SPION}}$ ) наблюдается значительное падение интенсивности спектров поглощения красителей. Уменьшение концентрации свободного красителя в растворе обусловлено образованием комплексов с SPION.

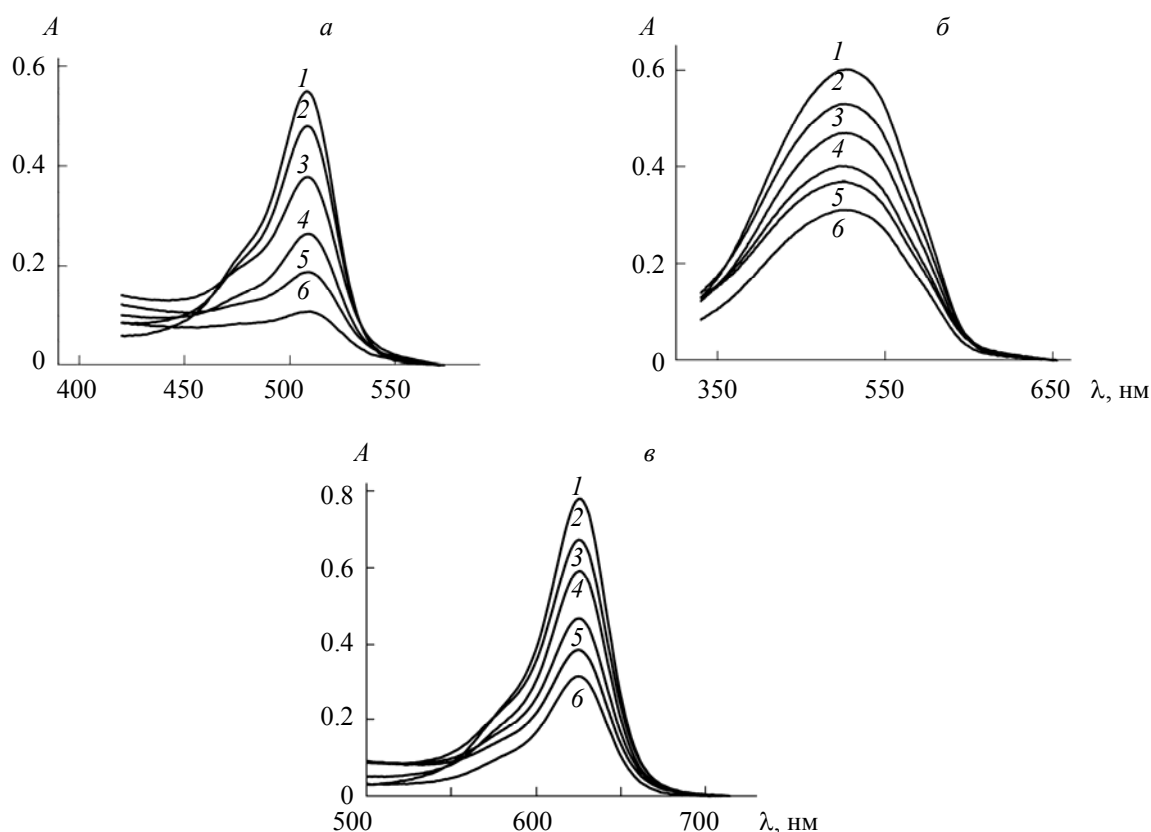


Рис. 1. Спектры поглощения свободных Eos (а), Tar (б) и Fsg (в) после осаждения НЧ со связанными молекулами красителя с помощью магнита; концентрация красителей  $C_0$  поддерживалась постоянной; а —  $C_0 = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $C_{\text{SPION}} = 0$  (1),  $0.34 \cdot 10^{-6}$  (2),  $0.63 \cdot 10^{-6}$  (3),  $0.94 \cdot 10^{-6}$  (4),  $1.31 \cdot 10^{-6}$  (5),  $3.25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (6); б —  $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{SPION}} = 0$  (1),  $1.52 \cdot 10^{-7}$  (2),  $2.52 \cdot 10^{-7}$  (3),  $3.90 \cdot 10^{-7}$  (4),  $4.86 \cdot 10^{-7}$  (5),  $5.57 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (6); в —  $C_0 = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $C_{\text{SPION}} = 0$  (1),  $0.33 \cdot 10^{-7}$  (2),  $0.52 \cdot 10^{-7}$  (3),  $0.95 \cdot 10^{-7}$  (4),  $0.19 \cdot 10^{-6}$  (5),  $0.33 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (6)

Для расчета параметров связывания красителей с МНЧ с использованием спектрофотометрии построены изотермы связывания в координатах Скетчарда:

$$r/C_f = (n - r)k. \quad (1)$$

Здесь  $k$  — микроскопическая константа связывания;  $n$  — величина места связывания;  $C_f$  — равновесная концентрация свободного красителя;  $r$  — количество связанного красителя, приходящегося на одну НЧ:

$$r = (C_0 - C_f)/C_{\text{SPION}}, \quad (2)$$

$C_0$  — общая концентрация красителя.

Данная модель описывает локализованную мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности в отсутствие взаимодействия адсорбированных компонентов между собой. При этом предполагается, что статистическим распределением при расположении красителя на поверхности НЧ можно пренебречь.

На рис. 2 представлена экспериментальная изотерма связывания Eos с НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в координатах Скетчарда. Полученная зависимость нелинейная и не может быть обработана с помощью уравнения (1). Поэтому для определения параметров связывания красителей с МНЧ экспериментальные данные представлены в виде зависимости доли свободного красителя от относительной концентрации НЧ (координаты Ленгмюра):

$$C_f/C_0 = 1 - r_{\text{max}}kC_f/(1 + kC_f)C_{\text{SPION}}/C_0, \quad (3)$$

где  $r_{\text{max}}$  — емкость адсорбционного монослоя.

На рис. 3 приведены (штриховые линии) изотермы связывания красителей с НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , рассчитанные по уравнению (3). На начальном участке изотермы рост концентрации НЧ приводит к уменьшению концентрации свободного красителя за счет образования комплексов. Этот этап связывания хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра (3). Когда количество мест связывания на НЧ становится избыточным, расчетная кривая отклоняется от экспериментальной зависимости. Этот факт, а также нелинейность изотерм связывания в координатах Скетчарда могут быть обусловлены тем, что модель взаимодействия лиганда с независимыми и идентичными центрами связывания не учитывает возможности существования НЧ с разной степенью заполнения их поверхности молекулами красителя. Поэтому для описания процессов, происходящих в исследуемых системах, предлагается система уравнений Ленгмюра для связывания НЧ с разным количеством молекул красителя от 1 до  $n$ :

$$C_f/C_0 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n ik^i C_f^i}{1 + \sum_{i=1}^n k^i C_f^i} \frac{C_{\text{SPION}}}{C_0}, \quad (4)$$

где  $n$  — максимальное количество молекул красителя, которое может связаться с одной НЧ.

Полученные по уравнению (4) зависимости доли свободного красителя от относительной концентрации НЧ приведены на рис. 3 (сплошные линии). Как видно, рассчитанные кривые хорошо описывают весь диапазон соотношения концентраций компонентов в системе.

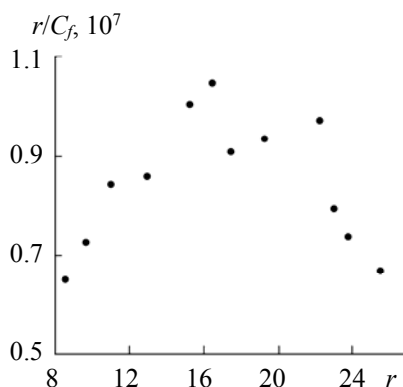


Рис. 2. Изотерма адсорбции эозина на НЧ магнетита в координатах Скетчарда

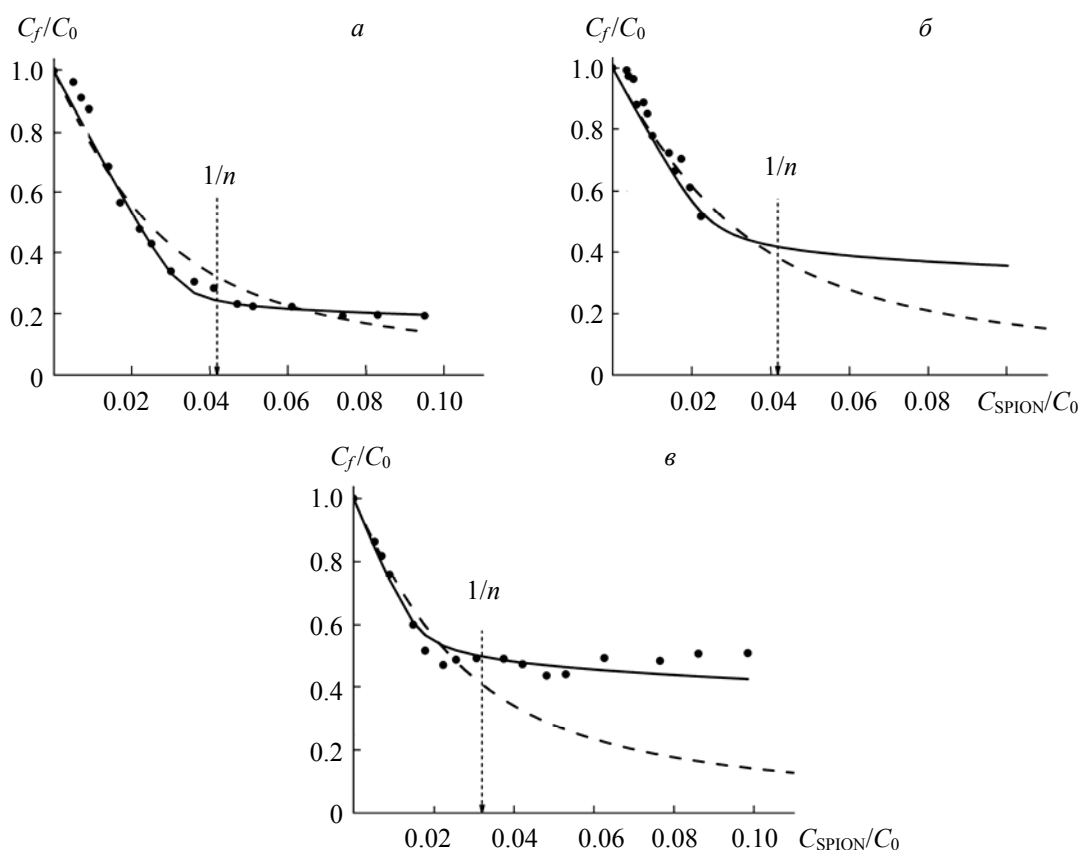


Рис. 3. Изотермы адсорбции Eos (а), Tar (б) и Fsg (в) на НЧ магнетита: точки — эксперимент; сплошная линия — расчет по модели Ленгмюра, которая учитывает возможность существования НЧ с разной степенью заполнения их поверхности молекулами красителя; штриховая линия — “классическое” уравнение Ленгмюра

В табл. 1 представлены параметры связывания красителей с НЧ магнетита, полученные путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных изотерм от рассчитанных по уравнению (4). Отметим, что ошибки определения параметров связывания для системы SPION—тартразин достаточно велики. Это связано с тем, что спектрофотометрические исследования проведены в ограниченном диапазоне соотношений концентраций компонентов из-за низкого коэффициента экстинкции красителя. Данное ограничение не позволило достичь полного заполнения поверхности НЧ молекулами красителя и, как следствие, получить насыщение на экспериментальной изотерме адсорбции.

**Т а б л и ц а 1. Параметры связывания красителей с НЧ магнетита, рассчитанные по системе уравнений Ленгмюра (4), а также эффективность выведения красителей**

Параметр	Eos	Tar	Fsg
$k, M^{-1}$	$(7.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^5$	$(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^5$
$n$	$24 \pm 1$	$24 \pm 4$	$31 \pm 1$
$W, \%$	76	58	50

Эффективность выведения красителей оценена из изотерм адсорбции по уравнению:

$$W = (C_{\text{bind}}/C_0) \cdot 100 \%, \tag{5}$$

где  $C_{\text{bind}}$  — концентрация связанного красителя при максимально возможной степени заполнения поверхности НЧ ( $C_{\text{SPION}}/C_0 = 1/n$ ). Значения  $W$  для исследуемых красителей приведены в табл. 1.

Видно, что с помощью НЧ можно удалить из раствора до 76 % молекул Eos, 58 % молекул Tag и 50 % Fsg. Такая эффективность выведения достаточно высока. Так, по данным [33], сорбция разных красителей на магнитном наносорбенте 1—88 %.

Эозин, тартразин и зеленый стойкий являются анионными красителями. Предполагается, что они могут сорбироваться на поверхности  $Fe_3O_4$  посредством электростатических взаимодействий. Однако высокие константы связывания ( $\sim 10^5 M^{-1}$ ) свидетельствуют о существенных вкладах взаимодействий других типов. Величина этих вкладов может быть связана с различным химическим строением и стерическими особенностями каждого красителя. Возможно, именно этим обусловлена разница в сорбции исследуемых красителей. Установлено, что даже красители, принадлежащие к одной и той же химической группе и имеющие сходные структурные особенности, могут проявлять совершенно разное сродство к одному и тому же сорбенту [33]. Повысить эффективность удаления конкретного красителя можно путем модификации поверхности НЧ покрытием, которое обеспечивает максимальную сорбцию именно этого вещества. В [34] показано, что покрытие частиц  $Fe_3O_4$  додецилсульфатом натрия приводит к увеличению сорбции метилового фиолетового на 20 %.

Таким образом, использование SPION для выведения красителей — перспективный способ очистки водной среды. Существенная экономическая выгода использования НЧ магнетита в качестве сорбента заключается и в том, что адсорбция на  $Fe_3O_4$  является обратимым процессом [35, 36]. Сорбент на основе  $Fe_3O_4$  может использоваться повторно с сохранением >95 % первоначальной адсорбционной емкости [37]. Следовательно, можно регенерировать МНЧ, чтобы повторно использовать их для процессов очистки с высокой эффективностью удаления красителей. Такой адсорбент можно быстро извлечь или переместить с помощью магнитного источника, что полезно для практического использования.

**Заключение.** Экспериментальные изотермы связывания эозина, тартразина и зеленого стойкого с магнитными наночастицами получены методом спектрофотометрии с учетом магнитных свойств наночастиц. Исследование адсорбции анионных красителей на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$  показало, что классическая модель Ленгмюра применима для описания этого процесса только в узком диапазоне соотношения концентраций компонентов системы. Адсорбционное поведение красителей в широком диапазоне соотношения концентраций хорошо описывается системой уравнений Ленгмюра, которая учитывает возможность существования наночастиц с разной степенью заполнения их поверхности молекулами красителя.

Предлагаемая методика позволяет определить целесообразность использования магнитных наночастиц для выведения любого типа красителя из водной среды. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования суперпарамагнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  для удаления красителей из водной среды. Из трех исследованных красителей наиболее эффективно применение суперпарамагнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  для выведения эозина. Увеличить сорбционные показатели наночастиц можно путем подбора подходящего покрытия для химической модификации их поверхности.

Авторы выражают благодарность проф. А. Г. Белоусу за предоставленные образцы наночастиц магнетита.

- [1] G. Samchetsabam, H. Ajmal, T. G. Choudhury. *Environ. Ecol.*, **35**, N 3C (2017) 2349—2353
- [2] G. J. Nohynek, R. Fautz, F. Benech-Kieffer, H. Toutain. *Food Chem. Toxic.*, **42**, N 4 (2004) 517—543
- [3] I. Ayadi, Y. Souissi, I. Jlassi, F. Peixoto, W. Mnif. *J. Develop. Drug.*, **5** (2016) 151
- [4] S. A. Parsons, B. Jefferson. *Water Sci. Technol. Water Suppl.*, **4** (2004) 113—119
- [5] D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, H. B. Senturk. *Sep. Sci. Technol.*, **45** (2010) 2076—2085
- [6] F. C. Wu, R. L. Tseng. *J. Hazard. Mater.*, **153**, N 3 (2008) 1256—1267
- [7] A. Mittal, D. Kaur, J. Mittal. *J. Coll. Int. Sci.*, **326** (2008) 8—17
- [8] W. L. Du, Z. R. Xu, X. Y. Han, Y. L. Xu, Z. G. Miao. *J. Hazard. Mater.*, **153**, N 1-2 (2008) 152—156
- [9] A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhaz. *J. Hazard. Mater.*, **B101** (2003) 31—42
- [10] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. *J. Hazard. Mater.*, **177** (2010) 70—80
- [11] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, A. Amiri Pebdani, B. Sadeghian, F. Nami Ana. *Korean J. Chem. Eng.*, **28** (2011) 2255—2261
- [12] Y. Kismir, A. Z. Aroguz. *Chem. Eng. J.*, **172** (2011) 199—206

- [13] **M. Ghaedi, H. Khajesharifi, A. Hemmati Yadkuri, M. Roosta, R. Sahraei, A. Daneshfar.** *Spectrochim. Acta, A*, **86** (2012) 62—68
- [14] **S.-Y. Mak, D.-H. Chen.** *Dyes and Pigments*, **61** (2004) 93—98
- [15] **A. Ahmad, S. H. Mohd-Setapar, C. S. Chuong, A. Khatoon, W. A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah.** *RSC Adv.*, **5** (2015) 30801
- [16] **Y. Huang, A. A. Keller.** *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1**, N 7 (2013) 731—736
- [17] **Z. Zhang, J. Kong.** *J. Hazard. Mater.*, **193** (2011) 325—329
- [18] **L. P. Kong, X. J. Gan, A. L. Ahmad, B. H. Hamed, E. R. Evarts, B. S. Ooi, J. Lim.** *Chem. Eng. J.*, **197** (2012) 350—358
- [19] **R. D. Ambashta, M. Sillanpää.** *J. Hazard. Mater.*, **180** (2010) 38—49
- [20] **Y. Wu, L. Chen, X. Long, X. Zhang, B. Pan, J. Qian.** *J. Hazard. Mater.*, **347** (2018) 160—167
- [21] **K. Zargoosh, H. Abedini, A. Abdolmaleki, M. R. Molavian.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, N 42 (2013) 14944—14954
- [22] **C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. Prakash, J. C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H. J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V. L. Colvin.** *Science*, **314** (2006) 964—967
- [23] **K. M. Nguyen, B. Q. Nguyen, H. T. Nguyen, H. T. H. Nguyen.** *Appl. Sci.*, **9** (2019) 619
- [24] **M. Kaur, H. Zhang, L. Martin, T. Todd, Y. Qiang.** *Environ. Sci. Technol.*, **47**, N 21 (2013) 11942—11959
- [25] **J. Lim, D. C. J. Chieh, S. A. Jalak, P. Y. Toh, N. H. M. Yasin, B. W. Ng, A. L. Ahmad.** *Small*, **8**, N 11 (2012) 1683—1692
- [26] **P. Y. Toh, B. W. Ng, C. H. Chong, A. L. Ahmad, J.-W. Yang, J. Lim.** *RSC Adv.*, **4**, N 8 (2014) 4114—4121
- [27] **O. V. Yelenich, S. O. Solopan, T. V. Kolodiaznyi, J. M. Greneche, A. G. Belous.** *Solid State Phenom.*, **230** (2015) 108—113
- [28] **E. G. Bereznyak, E. V. Dukhopelnikov, D. A. Pesina, N. A. Gladkovskaya, A. S. Vakula, T. D. Kalmykova, S. I. Tarapov, S. D. Polozov, N. V. Krasnoselsky, A. G. Belous, S. A. Solopan.** *BioNanoSci.*, **9**, N 2 (2019) 406—413
- [29] **M. Enokia, R. Katoh.** *Photochem. Photobiol. Sci.*, **17** (2018) 793—799
- [30] **Г. Р. Рамазанова, Т. И. Тихомирова, В. В. Апяри.** *Вестн. Моск. ун-та. Химия*, **54**, № 4 (2013)
- [31] **M. H. V. Werts, V. Raimbault, R. Texier-Picard, R. Poizat, O. Français, L. Griscom, J. R. G. Navarro.** *Royal Soc. Chem.*, **12** (2012) 808—820
- [32] **L. Blaney.** *Lehigh Rev.*, **15** (2007) 33—81
- [33] **I. Safarik, P. Lunackova, E. Mosiniewicz-Szablewska, F. Weyda, M. Safarikova.** *Holzforchung*, **61** (2007) 247—253
- [34] **F. Keyhanian, S. Shariati, M. Faraji, M. Hesabi.** *Arab. J. Chem.*, **9** (2016) 348—354
- [35] **Y. Ji, C. Ma, J. Li, H. Zhao, Q. Chen, M. Li, H. Liu.** *Nanomaterials*, **8** (2018) 710
- [36] **A. Debrassi, A. F. Correa, T. Baccarin, N. Nedelko, A. Slawska-Waniewska, K. Sobczak, P. Dłuzewski, J.-M. Grenechec, C. A. Rodrigues.** *Chem. Eng. J.*, **183** (2012) 284—293
- [37] **P. Sainia.** *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **56** (2018) 187—195