



Tổng hợp vật liệu composit chitosan – sắt từ oxit ứng dụng để hấp phụ kháng sinh trong nước

Synthesis composite chitosan-magnetite apply to adsorption antibiotic in aqueous

Vũ Quang Tùng, Bùi Minh Quý*, Hoàng Thị Duyên

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

Phường Tân Thịnh, Thành phố Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên

**Email: quybm@tnus.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 25/2/2021

Accepted: 25/5/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

composite, chitosan – magnetite, adsorption, ciprofloxacin, isotherm, adsorption model

ABSTRACT

This article studies on the synthesis of chitosan – magnetite composite materials (CM) by in-situ method. The composite materials were synthesized in mass ratio chitosan: magnetite from 9:1 to 4:6. The characterization of CM composites were determined by XRD and SEM methods showed that the crystal size and material surface depend on the proportion of chitosan added during the synthesis. These materials were able to removal CFX antibiotics in aqueous by adsorption method. The CM46 composite adsorbed well CFX with equilibrium time of 60 minutes. The adsorption of CFX onto CM46 followed the Langmuir and Freundlich adsorption model. The maximum adsorption capacity was 53.25 mg/g. The kinetic of the removal fitted better to the pseudo-second-order.

Giới thiệu chung

Hiện nay việc tạo ra các vật liệu mới có tính tương thích sinh học, thân thiện với môi trường đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu. Chitosan (CS) là một polyme sinh học có nguồn gốc tự nhiên, có khả năng tự phân hủy sinh học nên rất thân thiện với môi trường [1]. Chitosan cũng được nghiên cứu để kết hợp với nhiều chất khác nhau để ứng dụng trong các lĩnh vực như thực phẩm [2], nông nghiệp [3], y sinh [4], ... Sự tồn tại của nhóm $-NH_2$ và $-OH$ trong phân tử làm chitosan có khả năng tạo phức với các ion kim loại nặng, do vậy chitosan cũng được sử dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường. Nano sắt từ oxit (Fe_3O_4) là oxit có tính chất nổi trội như tính siêu thuận từ, độ từ hóa cao, bề mặt hoạt động và năng lượng bề mặt hoạt động lớn nên dễ dàng hấp phụ các chất ô

nhễm trong nước. Việc kết hợp chitosan và Fe_3O_4 để tạo thành vật liệu dạng composit với mục đích cải thiện và kết hợp những tính chất đặc trưng của cả chitosan và Fe_3O_4 đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [5–7]. Vật liệu này đã và đang được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong nhiều lĩnh vực đặc biệt là trong xử lý môi trường [7–9].

Ciprofloxacin (CFX) là thuốc kháng sinh thế hệ thứ 2 nhóm quinolon. CFX có phổ kháng sinh rộng nên được sử dụng rộng rãi trong y học. Tuy nhiên hiện nay tình trạng kháng kháng sinh, trong đó có CFX đang trở thành vấn đề cấp bách được toàn xã hội quan tâm. Một trong những nguyên nhân chính dẫn đến tình trạng này là do dư lượng thuốc kháng sinh đang tồn tại trong tự nhiên. Do đó việc loại bỏ dư lượng kháng sinh trong tự nhiên là cần thiết.

Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp vật liệu compozit chitosan – sắt từ oxit theo các tỉ lệ chitosan: sắt từ oxit khác nhau. Từ đó nghiên cứu một số đặc trưng của vật liệu và ứng dụng để loại bỏ dư lượng kháng sinh ciprofloxacin (CFX) ra khỏi nguồn nước bằng phương pháp hấp phụ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất được sử dụng trong bài báo bao gồm chitosan, CH_3COOH , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , Ciprofloxacin.HCl (Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Hà Nội), nước cất 2 lần. Các hóa chất đều đảm bảo độ tinh khiết để sử dụng trong phân tích.

Các thiết bị sử dụng gồm thiết bị nhiễu xạ tia X D2 – Phase (Brucker – Đức), thiết bị chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM FE-SEM S-4800 (Hitachi-Nhật Bản); thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis U2900 (Hitachi – Nhật Bản)

Tổng hợp vật liệu compozit chitosan – sắt từ oxit

Vật liệu compozit chitosan/ sắt từ oxit (CM) được theo phương pháp in-situ, theo các bước sau:

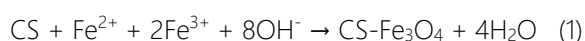
Bước 1: Hòa tan chitosan trong dung dịch axit acetic 2%, thu được dung dịch A.

Bước 2: Pha hỗn hợp dung dịch $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ theo tỉ lệ 1:2 về số mol, cho thêm một lượng nhỏ dung dịch HCl để tạo độ ổn định, thu được dung dịch B.

Bước 3: Cho hỗn hợp dung dịch A, dung dịch B vào bình cầu 3 cổ, khuấy trộn dung dịch trên máy khuấy cơ ở 80 °C. Cho thêm dung dịch NaOH để tạo pH = 10 – 13. Tiến hành phản ứng trong đến khi pH = 7.

Bước 4: Tiến hành thu rửa vật liệu được hình thành bằng nam châm và nước cất đến khi đạt pH = 7.

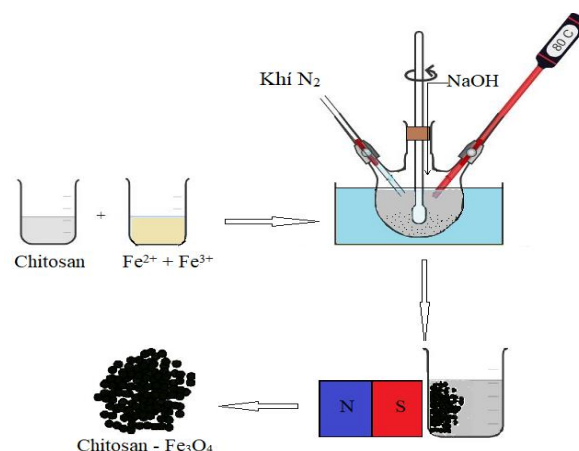
Các mẫu vật liệu được tổng hợp theo tỉ lệ CS/ Fe_3O_4 là 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 và 4:6 về khối lượng. Các mẫu này được kí hiệu lần lượt là CM91, CM82, CM73, CM64, CM55 và CM46. Phương trình phản ứng tổng quát được mô tả theo phương trình 1, sơ đồ tổng hợp được thể hiện trong hình 1.



Nghiên cứu hấp phụ kháng sinh ciprofloxacin

Nghiên cứu quá trình hấp phụ kháng sinh ciprofloxacin (CFX) thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố:

thời gian hấp phụ và nồng độ ban đầu của CFX. Trong mỗi thí nghiệm, các yếu tố nghiên cứu được thay đổi, các yếu tố còn lại sẽ giữ nguyên, dung dịch CFX giả định được pha từ CFX chuẩn.



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp vật liệu compozit chitosan – Fe_3O_4

Dung lượng hấp phụ (q , mg/g) và hiệu suất hấp phụ (H , %) được xác định lần lượt theo công thức (1) và (2).

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó: C_0 và C_t là nồng độ CFX ban đầu và sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích dung dịch bị hấp phụ (L); m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Nồng độ CFX trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis, theo phương pháp đường chuẩn, tại bước sóng cực đại của CFX $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Kết quả nhiễu xạ tia X

Kết quả XRD (hình 2) của các vật liệu sau tổng hợp cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu đều tồn tại các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 với các mặt mạng (hkl) là (220), (311), (400), (422), (511) và (400) [8,10]. Ngoài ra còn có thêm đỉnh đặc trưng của chitosan ở vị trí 2-theta bằng 10° và 20° đối với các vật liệu CM91, CM82, CM73; $2\theta = 10^\circ$ với vật liệu CM64, CM55 và CM46 [1]. Điều này chứng tỏ các vật liệu tổng hợp tồn tại ở dạng compozit chitosan - sắt từ oxit. Các đỉnh pic này trên giản đồ XRD rõ nét chứng tỏ vật liệu tổng hợp có cấu trúc tinh thể dạng lập phương tâm

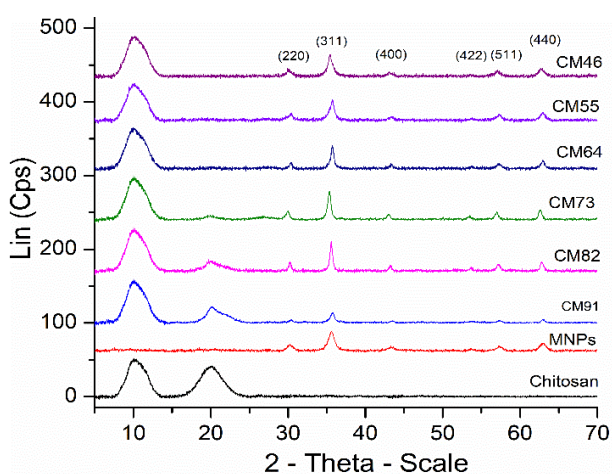
mặt [8,11]. Đồng thời quá trình kết hợp với chitosan để tạo vật liệu dạng composit đã không làm mất đi cấu trúc vốn có của Fe₃O₄.

Mặt khác, với vật liệu CM có tỉ lệ chitosan lớn, đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 10° được biểu thị rất rõ ràng so với vật liệu CM tỉ lệ nhỏ, chỉ có một đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 20°.

Từ kết quả XRD của vật liệu, tiến hành xác định kích thước tinh thể của CM theo công thức Scherrer [8] (3).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Trong đó, K là hằng số Scherrer (K = 0,9), λ là độ dài bước sóng của chùm tia X chiếu vào mẫu (λ = 0,15406 nm), β là độ rộng nửa chiều cao của pic nhiễu xạ - FWHM (radian), θ là vị trí đỉnh nhiễu xạ (radian)



Hình 2: Kết quả XRD của các mẫu CM theo các tỉ lệ chitosan : Fe₃O₄ khác nhau

Kết quả (bảng 1) cho thấy chitosan có ảnh hưởng đến kích thước tinh thể của vật liệu composit CM. Khi tỉ lệ chitosan lớn, kích thước tinh thể của CM lớn hơn so với kích thước của Fe₃O₄ riêng rẽ (12,5 nm). Khi tỉ lệ tăng từ 7:3 đến 9:1 thì kích thước tinh thể giảm từ 19,3 đến 14,2 nm. Khi tỉ lệ chitosan nhỏ từ 6:4 đến 4:6, thì kích thước tinh thể composit CM nhỏ hơn kích thước tinh thể Fe₃O₄ riêng rẽ. Kích thước tinh thể giảm (từ 11,4 nm xuống 8,5 nm) khi tỉ lệ chitosan giảm. Điều này có thể giải thích như sau, khi tỉ lệ chitosan nhỏ, chitosan có vai

trò như một chất hoạt động bề mặt trong quá trình tạo tinh thể Fe₃O₄ do vậy làm cho kích thước tinh thể của vật liệu CM hình thành nhỏ hơn so với tinh thể Fe₃O₄. Nhưng khi một lượng lớn chitosan được đưa vào trong quá trình tổng hợp sẽ làm chậm quá trình phản ứng tạo Fe₃O₄, nên tinh thể Fe₃O₄ trong CM hình thành sẽ có kích thước lớn hơn.

Bảng 1: Kích thước tinh thể của các vật liệu

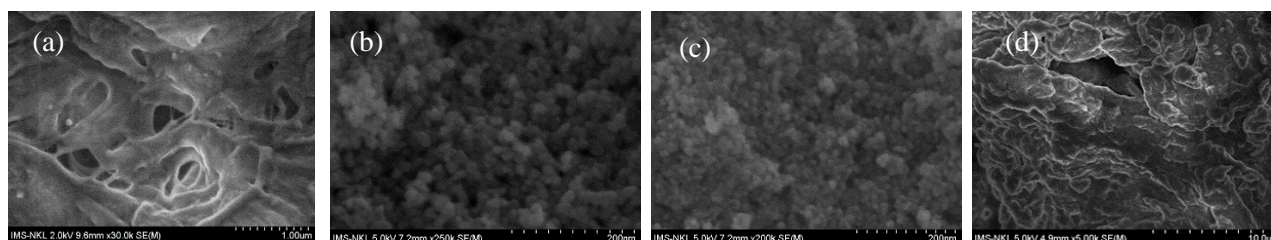
Vật liệu	Tỉ lệ CS/Fe ₃ O ₄	Kích thước tinh thể (nm)
CM91	9:1	14,2
CM82	8:2	18,5
CM73	7:3	19,3
CM64	6:4	11,4
CM55	5:5	8,9
CM46	4:6	8,5
Fe ₃ O ₄		12,5

Kết quả ảnh SEM

Kết quả xác định hình thái bề mặt vật liệu bằng ảnh SEM (hình 3) cho thấy, Fe₃O₄ tồn tại ở dạng hạt nhỏ hình cầu, các hình cầu này khá đồng đều với đường kính khoảng 15 nm.

Với vật liệu composit có tỉ lệ chitosan nhỏ (CM46 – hình 3d) có bề mặt gần giống bề mặt của Fe₃O₄ riêng rẽ, nhưng đường kính của các hạt cầu nhỏ hơn so với Fe₃O₄ (~12÷13nm). Kết quả này phù hợp với kết quả tính kích thước tinh thể theo phương pháp XRD.

Với vật liệu composit có tỉ lệ chitosan cao (CM91 - hình 3d), bề mặt vật liệu có dạng kết đám, gần giống với bề mặt của chitosan riêng rẽ (hình 3a). Điều này cho thấy bề mặt vật liệu chịu ảnh hưởng lớn của lượng chitosan thêm vào trong quá trình tổng hợp.



Hình 3: Kết quả ảnh SEM của chitosan (a), Fe₃O₄ (b), composit CM46 (c), composit CM91 (d)

Nghiên cứu hấp phụ

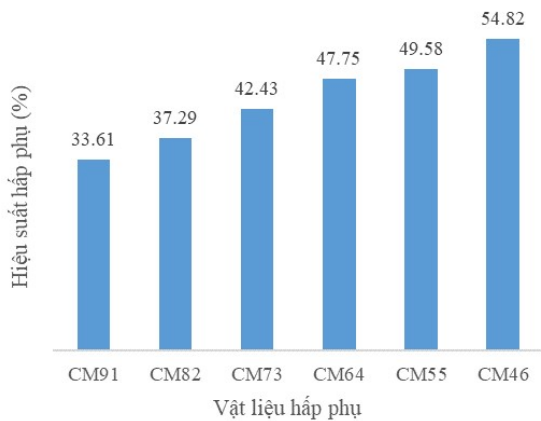
Lựa chọn vật liệu compozit

Việc lựa chọn vật liệu compozit tốt nhất để ứng dụng trong hấp phụ dựa trên khả năng loại bỏ dư lượng kháng sinh CFX trong nước ở các điều kiện mặc định ban đầu như sau: nhiệt độ phòng T = 20 °C, nồng độ ban đầu của CFX C_o = 94,3 mg/L, thể tích CFX V = 0,025 L; thời gian hấp phụ t = 90 phút; pH = 6, khối lượng vật liệu hấp phụ CM là 0,05 g.

Kết quả khảo sát (hình 4) cho thấy, vật liệu compozit chitosan – sắt từ oxit có khả năng loại bỏ kháng sinh CFX ra khỏi môi trường nước. Tỷ lệ chitosan : sắt từ oxit trong quá trình tổng hợp CM cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ CFX trong nước. Tỷ lệ chitosan càng nhỏ thì khả năng hấp phụ CFX càng tăng. Với kết quả thu được, ở điều kiện nghiên cứu, vật liệu CM46 có hiệu suất hấp phụ CFX lớn nhất (H = 54,82%) chứng tỏ quá trình hấp phụ CFX chịu ảnh hưởng của sắt từ oxit hơn so với chitosan. Từ kết quả này, sử dụng CM46 cho các thí nghiệm tiếp theo

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ CFX trên CM46 ở các điều kiện: nhiệt độ phòng T = 20 °C, nồng độ ban đầu của CFX C_o = 5,47 mg/L, thể tích CFX V = 0,025 L; thời gian hấp phụ thay đổi từ t = 10 ÷ 180 phút; pH = 6, khối lượng vật liệu hấp phụ CM là 0,05g.



Hình 4: Hiệu suất hấp phụ CFX của các vật liệu compozit CM

Kết quả trong hình 4 cho thấy, dung lượng hấp phụ CFX tăng nhanh ở những thời điểm ban đầu, khi t = 10 ÷ 50 phút. Từ 60 ÷ 180 phút, dung lượng hấp phụ tăng chậm, đường biểu diễn sự phụ thuộc có dạng gần như song song với trục hoành. Do vậy t = 60 phút được chọn làm thời điểm cân bằng hấp phụ.

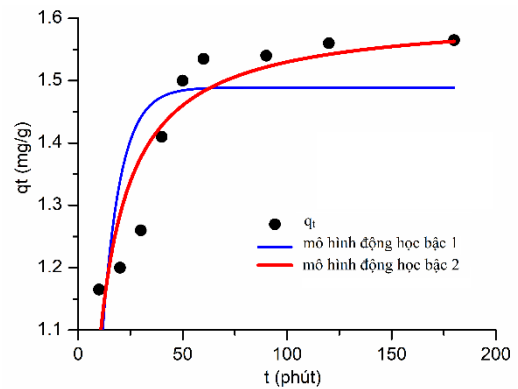
Từ kết quả thu được, tiến hành nghiên cứu động học quá trình hấp phụ CFX trên CM46 theo hai mô hình động học bậc 1 (phương trình 4) và mô hình động học bậc 2 (phương trình 5) [12-15].

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4}$$

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{5}$$

Trong đó: t (phút) là thời gian hấp phụ; q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng; k₁ (1/phút) và k₂ (g/mg.phút) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng của mô hình bậc 1 và bậc 2;

Kết quả (hình 5, bảng 2) cho thấy, giá trị tương quan R² của mô hình bậc 2 lớn hơn nhiều so với R² của mô hình bậc 1, đồng thời dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng tính theo mô hình động học bậc 2 (q_e = 1,61 mg/g) cũng gần với giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm hơn (q_{exp} = 1,57 mg/g). Do vậy các giá trị thực nghiệm của quá trình hấp phụ CFX trên CM46 phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và mô hình động học hấp phụ

Bảng 2: Các tham số trong mô hình động học hấp phụ

Mô hình động học bậc 1	Mô hình động học bậc 2
R ² = 0,50	R ² = 0,82
k ₁ = 0,11 (1/phút)	k ₂ = 0,12 (g/mg.phút)
q _e = 1,49 (mg/g)	q _e = 1,61 (mg/g)
	q _{exp} = 1,57 (mg/g)

(q_{exp} là dung lượng hấp phụ CFX ở thời gian t = 180 phút)

Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu CFX

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu CFX trên CM46 ở các điều kiện: nhiệt độ phòng T = 20 °C, nồng độ ban đầu của CFX C_o = 9,17 ÷ 93,53 mg/L, thể tích CFX V = 0,025 L; thời gian hấp phụ t = 60 phút; pH =

6, khối lượng vật liệu hấp phụ CM là 0,05 g. Kết quả trên bảng 3 cho thấy, khi nồng độ ban đầu của CFX tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm, dung lượng hấp phụ của CM46 tăng. Từ kết quả này, tiến hành phân tích các giá trị thực nghiệm theo các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (phương trình 6), Freundlich (phương trình 7), Temkin (phương trình 8) và Dubinin-Radushkevich (phương trình 9) [12-15]

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \exp(C_e^{1/n}) \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (8)$$

$$q_e = q_{DR} \exp(-\beta \cdot \epsilon^2) \quad (9)$$

Trong đó: C_e (mg/L) và q_e (mg/g) là nồng độ và dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng; Q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L là hằng số Langmuir (L/mg). Giá trị R_L xác định theo công thức (10) cho thấy sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm nếu R_L nằm trong khoảng từ 0 ÷ 1 [15].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (10)$$

n , K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$) lần lượt là tham số hấp phụ và hằng số Freundlich. Vật liệu hấp phụ phù hợp với chất bị hấp phụ nếu n nằm trong khoảng 1 ÷ 10 [15]

R (8,314 J/mol.K) là hằng số khí, T (K) là nhiệt độ tuyệt đối; K_T (L/mg) là hằng số Temkin; b_T (J/mol) là năng lượng hấp phụ.

q_{DR} (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp; $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ là thế năng bề mặt Polanyi ($\text{J}^2 \cdot \text{g}^{-2}$); β (g^2/kJ^2) là hằng số biểu thị năng lượng hấp phụ

Bảng 3: Dung lượng và hiệu suất hấp phụ của CFX ở các nồng độ ban đầu CFX khác nhau

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	H (%)	q (mg/g)
9,17	5,53	39,68	1,82
19,77	12,36	37,49	3,71
37,73	23,03	38,98	7,35
57,62	38,63	32,95	9,49
63,07	41,36	34,41	10,85
93,53	63,15	32,48	15,19

Kết quả phân tích mô hình (bảng 4) cho thấy, hệ số tương quan R^2 của cả 2 mô hình Langmuir và Freundlich đều gần đến 1 ($R^2 = 0,99$), đồng thời lớn hơn nhiều so với hệ số tương quan của 2 mô hình Temkin và Dubinin – Radushkevich. Mặt khác, các giá trị R_L và n đều nằm trong khoảng thuận lợi cho quá

trình hấp phụ CFX trên CM46. Do vậy quá trình hấp phụ kháng sinh CFX trên vật liệu CM46 phù hợp với cả mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir khá cao, đạt 53,25 mg/g.

Bảng 4: Các tham số trong mô hình hấp phụ

Các tham số	Giá trị
<i>Mô hình Langmuir</i>	
Q_{max} (mg/g)	53,25
K_L (L/g)	0,01
R_L	0,52 ÷ 0,91
R^2	0,99
<i>Mô hình Freundlich</i>	
K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$)	0,50
n	1,22
R^2	0,99
<i>Mô hình Temkin</i>	
K_T (L/g)	0,20
b_T (J/mol)	465,71
R^2	0,91
<i>Mô hình Dubinin-Radushkevich</i>	
q_{DR} (mg/g)	13,75
β (mol^2/kJ^2)	$5,05 \cdot 10^{-5}$
R^2	0,84

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu compozit chitosan – sắt từ oxit với các tỉ lệ chitosan : sắt từ oxit khác nhau bằng phương pháp in-situ. Hình thái bề mặt vật liệu compozit và kích thước tinh thể thu được phụ thuộc vào lượng chitosan đưa vào trong quá trình tổng hợp. Vật liệu compozit đã tổng hợp có khả năng hấp phụ tốt dư lượng kháng sinh ciprofloxacin trong nước ở điều kiện tối ưu với thời gian cân bằng hấp phụ là 60 phút, dung lượng hấp phụ tăng khi nồng độ ban đầu tăng từ 9,17 ÷ 93,53 mg/L. Sự hấp phụ CFX trên vật liệu CM46 phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich; dung lượng hấp phụ cực đại đạt 53,25 mg/g. Động học quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc 2.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên trong đề tài mã số CS2021-TN06-18.

Tài liệu tham khảo

1. A. Ali and S. Ahmed, *Int. J. Biol. Macromol.*, 109 (2018) 273–286.
<https://10.1016/j.ijbiomac.2017.12.078>
2. F. Ham-Pichavant, G. Sèbe, P. Pardon, and V. Coma. *Carbohydr. Polym.* 61(3) (2005) 259–265.
<https://10.1016/j.carbpol.2005.01.020>
3. S. J. Jeon, Z. Ma, M. Kang, K. N. Galvão, K. C. Jeong. *Biomaterials*, 110 (2016) 71–80.
<https://10.1016/j.biomaterials.2016.09.016>
4. A. Anitha et al. *Carbohydr. Polym.*, 78(4) (2009) 672–677.
<https://10.1016/j.carbpol.2009.05.028>
5. N. H. Abdullah, K. Shamel, E. C. Abdullah, L. C. Abdullah. *Compos. Part B Eng.* 162 (2019) 538–568.
<https://10.1016/j.compositesb.2018.12.075>
6. P. H. L. Tran, T. T. D. Tran, T. Van Vo, B. J. Lee, *Arch. Pharm. Res.* 35(12) (2012) 2045–2061.
<https://10.1007/s12272-012-1203-7>
7. H. Rasoulzadeh et al. *J. Mol. Liq.*, 297 (2020) 111893,
<https://10.1016/j.molliq.2019.111893>.
8. A. Erwin et al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 845(1) (2020) 012051.
<https://10.1088/1757-899X/845/1/012051>
9. W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, and M. A. K. M. Hanafiah. *Carbohydr. Polym.* 83(4) (2011) 1446–1456.
<https://10.1016/j.carbpol.2010.11.004>.
10. H. Y. Huang, Y. T. Shieh, C. M. Shih, and Y. K. Twu, *Carbohydr. Polym.* 81(4) (2010) 906–910.
<https://10.1016/j.carbpol.2010.04.003>.
11. P. I. P. Soares et al. *Carbohydr. Polym.* 149 (2016) 382–390.
<https://10.1016/j.carbpol.2016.04.123>.
12. A. A. A. Darwish, M. Rashad, H. A. AL-Aoh. *Dye. Pigment.* 160, (2019) 563–571.
<https://10.1016/j.dyepig.2018.08.045>.
13. R. K. Gautam, P. K. Gautam, S. Banerjee, S. Soni, S. K. Singh, M. C. Chattopadhyaya. *J. Mol. Liq.* 204 (2015) 60–69.
<https://10.1016/j.molliq.2015.01.038>.
14. N. Gupta, A. K. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43(1) (2012) 125–131.
<https://10.1016/J.JTICE.2011.07.009>
15. S. Madala, S. K. Nadavala, S. Vudagandla, V. M. Boddu, and K. Abburi. *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1883–S1893.
<https://10.1016/j.arabjc.2013.07.017>