

Генерация активных форм кислорода нанокompозитами AgInS₂/TiO₂ под действием излучения УФ и видимого диапазонов

© К.Н. Баранов¹, Е.П. Колесова^{1,2}, М.А. Баранов¹, А.О. Орлова¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Научно-технический университет Сириус,
354340 Сочи, Россия

e-mail: baranov.const@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

В окончательной редакции 31.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Синтезированы нанокompозиты, состоящие из ядра AgInS₂ и наноструктурированной оболочки TiO₂. Первичная характеристика показала, что в результате синтеза были сформированы нанокompозиты AgInS₂/TiO₂ со средним диаметром 12.5 nm и толщиной оболочки 4 nm. Продемонстрировано, что синтезированные нанокompозиты способны эффективно генерировать супероксид-анион и гидроксильный радикал под действием УФ излучения и супероксид анион под действием видимого излучения. Эффективная генерация супероксида аниона под действием видимого излучения, лежащего в области прозрачности TiO₂, свидетельствует об эффективном фотоиндуцированном переносе электрона от ядра AgInS₂ к оболочке TiO₂ нанокompозитов, что делает такие системы перспективными для терапии бактериальных инфекций.

Ключевые слова: нанокompозиты, активные формы кислорода, фотоиндуцированный перенос электрона, квантовые точки, гибридные структуры.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52914.3746-22

Введение

Устойчивость бактерий к антибиотикам — это одна из глобальных проблем современной медицины, значительно снижающая эффективность существующих методов терапии бактериальных инфекций [1]. Факт о ежегодно возникающих штаммах бактерий, устойчивых к одному или нескольким типам антибиотиков, остро ставит вопрос о необходимости поиска новых методов терапии бактериальных инфекций. Одним из подходов для решения этой проблемы является физическое воздействие на бактерии, к которому они не смогут адаптироваться. Физическая деструкция бактерий может быть вызвана взаимодействием с активными формами кислорода (АФК) [2]. Бактериальные клетки, взаимодействуя с АФК, испытывают оксидативный стресс, который в дальнейшем приводит к их некрозу или апоптозу [3]. Активные формы кислорода могут быть сгенерированы некоторыми наноструктурированными материалами [4,5]. Многообещающим генератором АФК являются наночастицы диоксида титана (TiO₂), эффективность генерации АФК которыми больше, чем у других оксидов металлов [6]. Под воздействием излучения УФ диапазона данные наночастицы способны эффективно генерировать супероксид-анион и гидроксильный радикал [7], что нашло отражение в появлении достаточно большого числа работ, посвященных исследованию антибактериальной активности TiO₂ [8,9].

Актуальной задачей является расширение спектрального диапазона активности TiO₂ в видимую область

спектра [10]. Одним из подходов для ее решения является формирование гибридных структур на основе TiO₂ и полупроводниковых квантовых точек (КТ) [11,12]. За счёт эффективного фотоиндуцированного переноса электрона из зоны проводимости КТ в зону проводимости диоксида титана такие структуры будут способны генерировать АФК под действием излучения видимого диапазона [13]. Формирование гибридных структур является трендом современных нанотехнологий и позволяет получать материалы с новыми уникальными свойствами. Существует большое разнообразие подходов к формированию гибридных структур [14,15]. Формирование гибридных структур типа ядро/оболочка на стадии синтеза обладает рядом преимуществ. Минимальная дистанция между донором и акцептором в структурах, состоящих из КТ, покрытых оболочкой TiO₂, способствует более эффективному переносу электрона по сравнению с многослойными гибридными структурами [16,17]. Кроме того, создание таких систем открывает перспективы введения их в человеческий организм и внутриклеточного проникновения, что позволит увеличить эффективность терапии [18,19]. Также такой подход даёт возможность управлять архитектурой структур, а значит, и их свойствами, меняя параметры синтеза. Тройные КТ AgInS₂ (AIS) имеют ряд преимуществ перед двойными КТ A2B6 (например, CdSe) из-за отсутствия токсичных атомов кадмия в своём составе [20]. Кроме того, константа скорости переноса электронов из зоны проводимости AIS ($k_{et} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$) в зону проводимости TiO₂ на три

порядка больше, чем у КТ CdSe ($k_{\text{et}} \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$) [21,22]. Таким образом, нанокompозиты AIS/TiO_2 могут быть перспективными для терапии бактериальных инфекций.

В работе синтезированы сферические нанокompозиты AIS/TiO_2 типа ядро/оболочка со средним диаметром 12.5 nm, состоящие из люминесцирующей КТ AgInS_2 и оболочки из диоксида титана. Способность композитов генерировать АФК под действием УФ и видимого излучения была проанализирована с помощью селективных химических сенсоров. Выявлено, что под воздействием излучения УФ диапазона происходит генерация гидроксильного радикала и супероксид-аниона за счет поглощения внешнего излучения в основном оболочкой TiO_2 нанокompозитов. Под действием излучения видимого диапазона наблюдается эффективная генерация только супероксид-аниона за счет фотоиндуцированного переноса электрона от ядра к оболочке нанокompозитов. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале данной системы для терапии бактериальных инфекций.

Материалы и методы

Синтез нанокompозитов $\text{AgInS}_2/\text{TiO}_2$

Водорастворимые КТ AgInS_2 синтезировались за счёт химической реакции сульфида натрия со смесью меркаптоуксусных комплексов серебра и индия согласно методике, описанной в [23]. Нарастивание оболочки диоксида титана происходило с помощью добавления к водному раствору КТ AIS бутаоксида титана и ацетилацетона в этиловом спирте по методике [24]. Полученный раствор был подвергнут центрифугированию в течение 6 min при 15000 min^{-1} и перерастворён в воде, что обеспечило удаление свободных прекурсоров для синтеза композитов. В результате центрифугирования все нанокompозиты выпали в осадок, образуя полностью прозрачную надосадочную жидкость.

Характеризация образца

Средний размер частиц был оценен на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия) в просвечивающем режиме (STEM) и анализаторе размеров частиц методом динамического рассеяния света (DLS) Zetasizer nano ZS (Malvern, Великобритания). Спектральный состав нанокompозитов был определён с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) X-max 80 (Oxford instruments, Великобритания). Спектры поглощения образцов были зарегистрированы на спектрофотометре UV Probe 3600 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия).

Исследование эффективности генерации АФК

Эффективность генерации АФК нанокompозитами исследовалась с помощью химических сенсоров р-нитрозодиметиланилин (RNO) [25] и кумарин-3-карбоновая кислота (3-CCA) [26]. При взаимодействии сенсора RNO с супероксидом-анионом и гидроксильным радикалом происходит окисление хромофорной группы сенсора и его фотообесцвечивание в полосе поглощения на длине волны 440 nm [27]. Сенсор 3-CCA, взаимодействуя с гидроксильным радикалом, образует 7-гидроксикумарин-3-карбоновую кислоту (7-OHCCA), характеризующуюся люминесценцией на длине волны 447 nm с длиной возбуждения люминесценции 387 nm [28]. К водному раствору нанокompозитов AIS/TiO_2 и КТ AIS, концентрация которых составляла 10^{-6} M , добавлялся химический сенсор с концентрацией 10^{-4} M (3-CCA) и 10^{-5} M (RNO). Концентрация КТ AIS в образце оставалась такой же, как и концентрация нанокompозитов. Образцы помещались на расстоянии 2 cm от источников излучения и подвергались облучению видимым и УФ излучением, падающая на образцы энергия изменялась от 0.2 до 7.2 J. Во время облучения образцов периодически регистрировались их спектры поглощения и люминесценции. В качестве источников излучения были использованы ртутная лампа с выделенной длиной волны 365 nm (мощность 3 mW) и светодиод с длиной волны 465 nm (мощность 3 mW). Иллюстрация, поясняющая методику определения АФК сенсорами RNO и 3-CCA, представлена на рис. 1.

Результаты и обсуждение

Фотофизические свойства нанокompозитов $\text{AgInS}_2/\text{TiO}_2$

При успешном формировании нанокompозитов AIS/TiO_2 должно происходить увеличение размера частиц по сравнению с исходными размерами КТ в связи с нарастиванием оболочки TiO_2 на КТ AIS. На рис. 2 можно увидеть STEM-изображения и распределение количества частиц от их диаметра для КТ AIS до нарастивания оболочки TiO_2 и композитов AIS/TiO_2 .

Средний размер КТ AIS, согласно STEM-изображению (рис. 2, a) и распределению количества частиц от диаметра (рис. 2, c), составляет 4.5 nm. Нарастивание оболочки TiO_2 на поверхность КТ AIS привело к увеличению размера частиц (рис. 2, d) в среднем до 12.5 nm.

На рис. 3 представлены данные о распределении КТ AIS и нанокompозитов AIS/TiO_2 по размерам, полученным методом динамического рассеяния света.

Гидродинамический диаметр КТ AIS (рис. 3), согласно полученным данным, составляет в среднем 6 nm. После нарастивания оболочки TiO_2 гидродинамический размер нанокompозитов AIS/TiO_2 увеличился до 12 nm

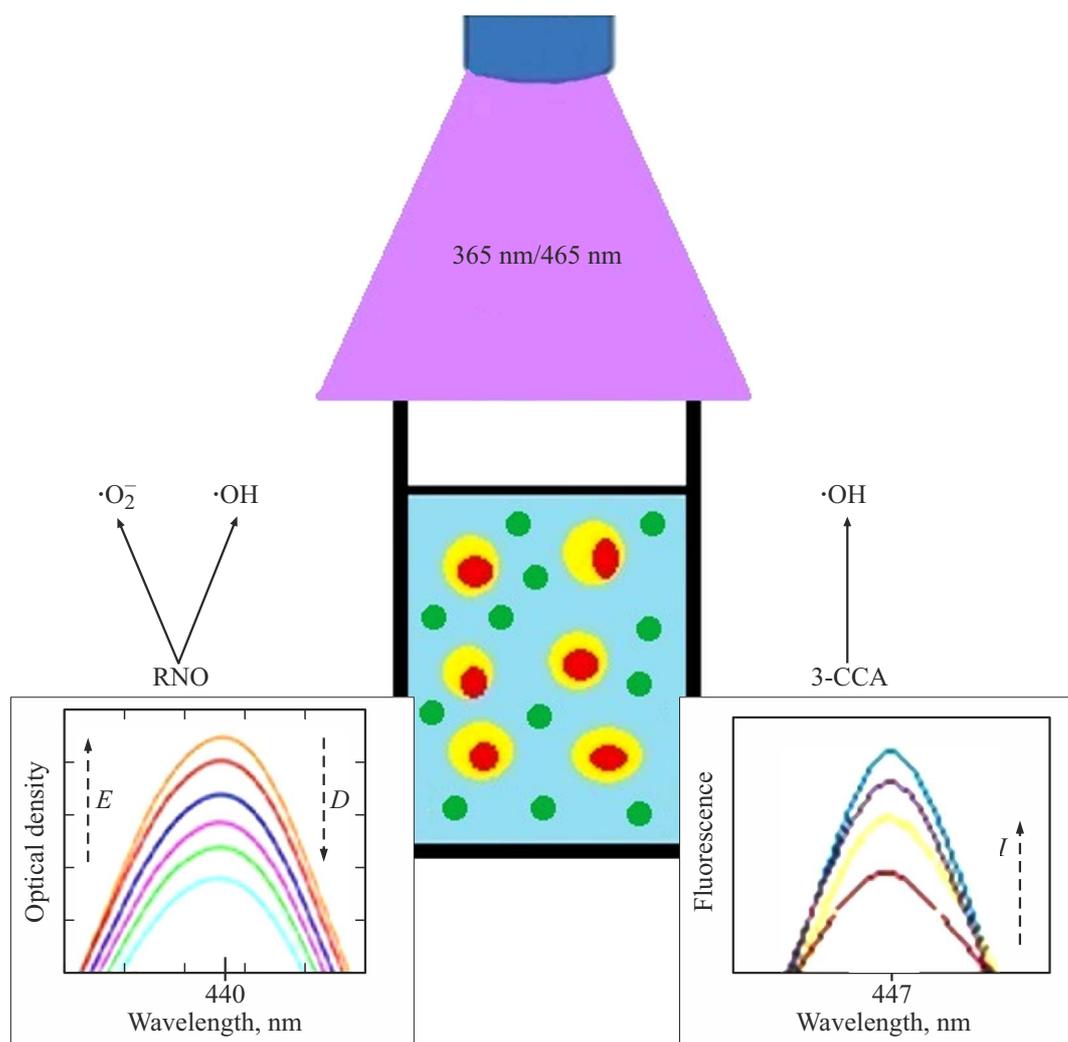


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментов по детектированию АФК с помощью химических сенсоров 3-ССА и RNO.

(рис. 3). Согласно полученным данным, нанокomпозиты демонстрируют высокую коллоидную стабильность и однородность по размеру. Данные, полученные с помощью метода динамического рассеяния света, хорошо коррелируют с результатами, полученными с помощью электронного микроскопа (рис. 2).

На рис. 4 представлены энергодисперсионные рентгеновские спектрограммы AIS КТ до и после наращивания оболочки TiO_2 .

Данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа о размере наночастиц, хорошо согласуются с представленной спектрограммой: после наращивания оболочки диоксида титана происходит увеличение размера нанокomпозитов в несколько раз по сравнению с КТ AIS. На спектрограмме (рис. 4, *b*) видно, что атомы Ti и O преобладают в данных нанокomпозитах, при этом до наращивания оболочки в спектрограмме наблюдалась пики, соответствующие составу AIS КТ.

На рис. 5 представлены спектры поглощения и люминесценции синтезированных КТ AIS и нанокomпозитов AIS/ TiO_2 .

В результате синтеза ансамбль КТ AIS характеризовался эффективным поглощением в области $\lambda < 500$ nm. Поглощение в длинноволновой области КТ AIS обусловлено наличием дефектных состояний на поверхности КТ. Сдвиг поглощения в коротковолновую область при наращивании оболочки TiO_2 может быть связан с „уничтожением“ ранее упоминаемых дефектных состояний (рис. 5). В результате синтеза КТ AIS характеризовались полосой люминесценции в области 550–750 nm (рис. 5, вставка). После наращивания оболочки из диоксида титана произошло заметное тушение люминесценции КТ AgInS₂. Такое тушение люминесценции КТ после наращивания оболочки из диоксида титана может быть связано с переносом электрона в зону проводимости TiO_2 . Однако в результате наращивания оболочки может происходить уменьшение числа поверхностных состояний, участвующих в излучательной рекомбинации в

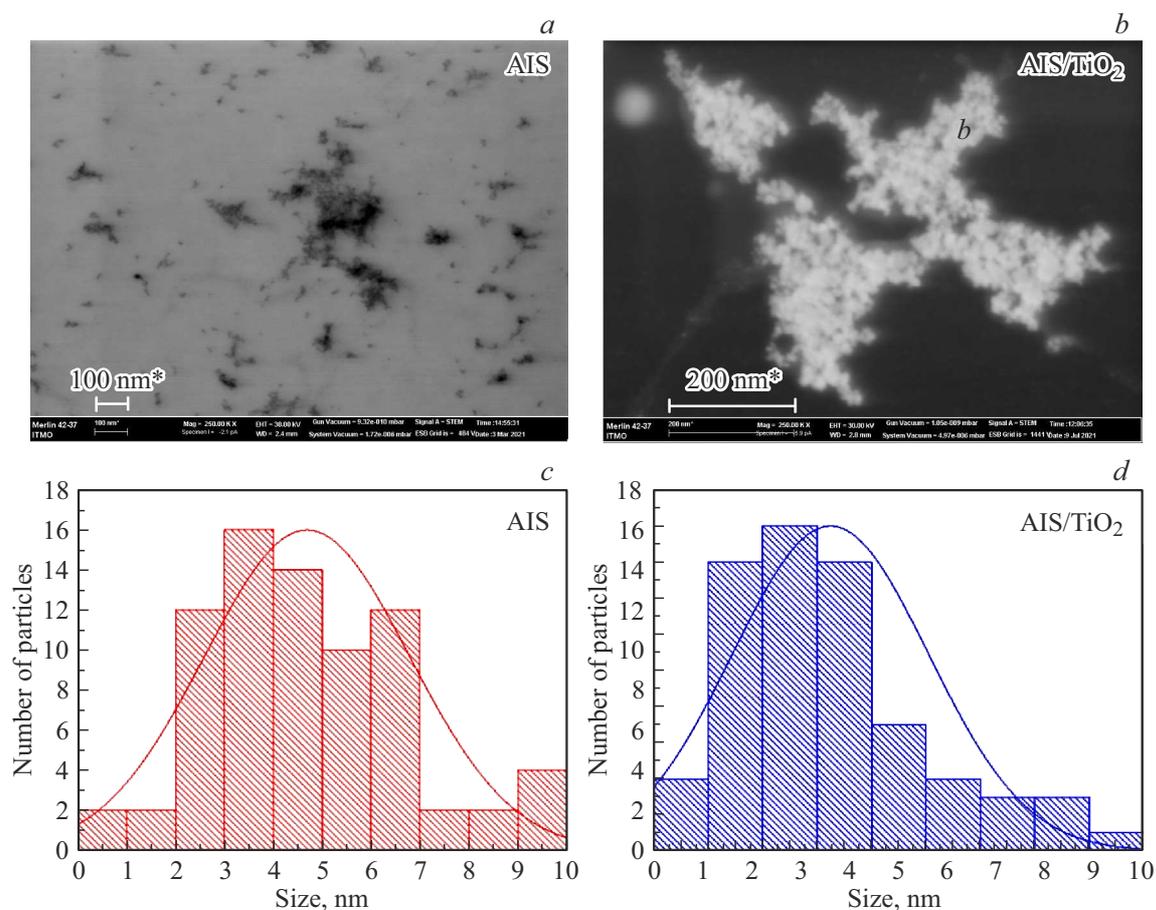


Рис. 2. STEM-изображения и распределение числа частиц по размерам: (a) и (c) КТ AIS, (b) и (d) нанокompозиты AIS/TiO₂.

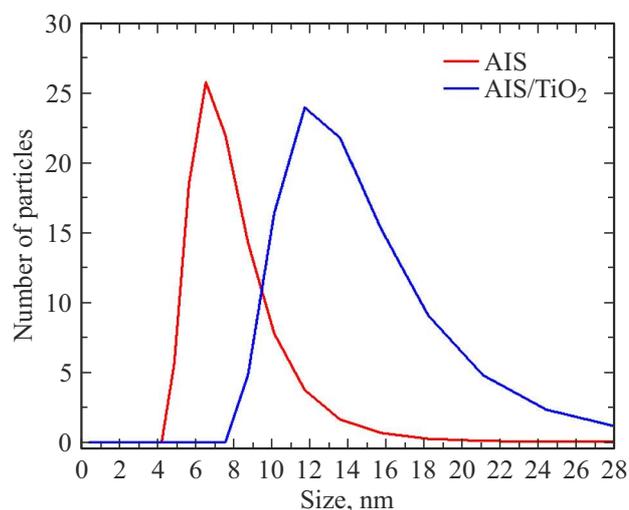


Рис. 3. Распределение частиц по размерам, полученное методом динамического рассеяния света.

КТ AIS. Для исследования эффективности генерации АФК нанокompозитами AIS/TiO₂ под действием УФ и видимого диапазонов электромагнитного излучения бы-

ли использованы химические сенсоры, чувствительные к гидроксильному радикалу и супероксид-аниону.

Генерация АФК нанокompозитами $\text{AgInS}_2/\text{TiO}_2$

При воздействии излучения УФ диапазона на нанокompозиты AIS/TiO₂ ожидается зарегистрировать такие АФК, как супероксид-анион и гидроксильный радикал, за счёт фотокаталитических свойств оболочки TiO₂ и переноса электрона из зоны проводимости КТ AIS в зону проводимости диоксида титана [29]. Воздействие излучением видимого диапазона может привести к фотоиндуцированному переносу электрона в зону проводимости TiO₂ за счёт их взаимного расположения. Возможные фотоиндуцированные механизмы генерации АФК нанокompозитами AIS/TiO₂ изображены на рис. 6.

Генерация АФК нанокompозитами исследовалась с помощью химических сенсоров, детали более подробно изложены в разделе Материалы и методы. На рис. 7 представлены спектры поглощения сенсора RNO с КТ AIS при воздействии на них излучения УФ и видимого диапазонов.

Как видно на рис. 7, при воздействии внешним излучением на КТ AIS происходит уменьшение опти-

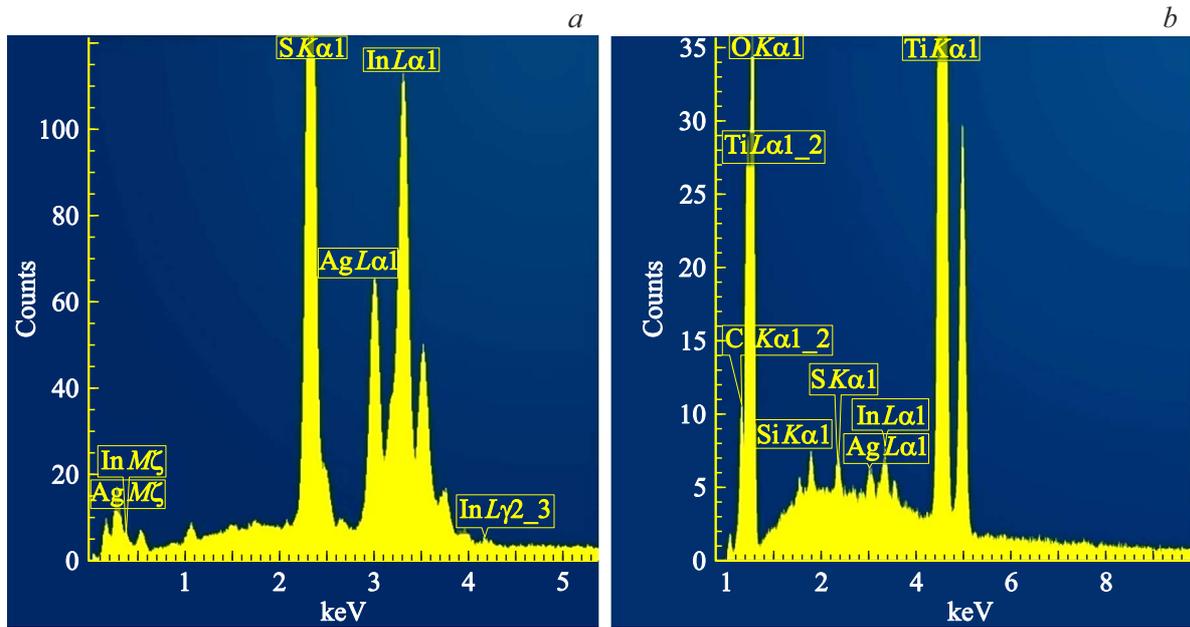


Рис. 4. Энергодисперсионные рентгеновские спектрограммы: (а) КТ AIS, (b) наноконпозиты AIS/TiO₂.

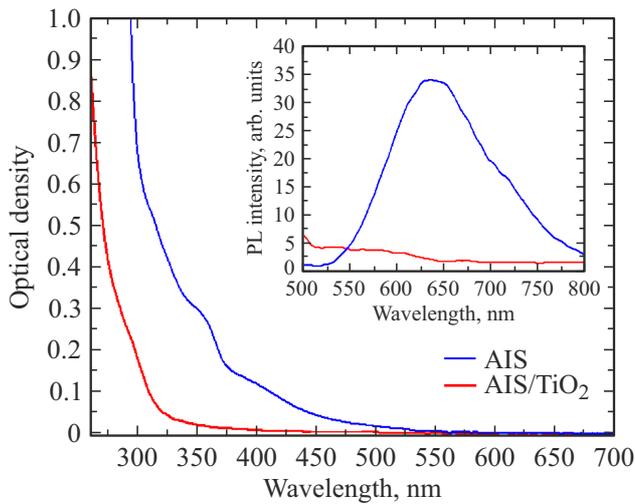


Рис. 5. Спектры поглощения и люминесценции (вставка) КТ AIS и наноконпозитов AIS/TiO₂, длина волны возбуждения 430 nm.

ческой плотности в полосе поглощения сенсора, что свидетельствует о генерации АФК КТ. Данный факт хорошо согласуется с литературой, согласно которой КТ AIS способны генерировать супероксид-анион [30]. Генерация АФК под действием излучения УФ диапазона (рис. 7, b) примерно в 3 раза больше, чем под действием видимого излучения (рис. 7, a). Данный факт объясняется коэффициентом экстинкции КТ на длине волны 365 nm, который в 3 раза больше, чем на длине волны 465 nm (рис. 5).

На рис. 8 представлены спектры поглощения образца с наноконпозитами AIS/TiO₂ и химическим сенсором RNO.

Можно заметить, что при воздействии излучения видимого (рис. 8, a) и УФ (рис. 8, b) диапазонов наблюдается обесцвечивание сенсора RNO с увеличением дозы энергии, падающей на образец с наноконпозитами AIS/TiO₂. Можно отметить, что обесцвечивание сенсора в случае КТ (рис. 7, a, b) происходит с меньшей эффективностью по сравнению с композитами, поэтому можно сделать вывод, что наращивание оболочки приводит к увеличению эффективности генерации АФК. При воздействии излучения УФ диапазона наблюдается более

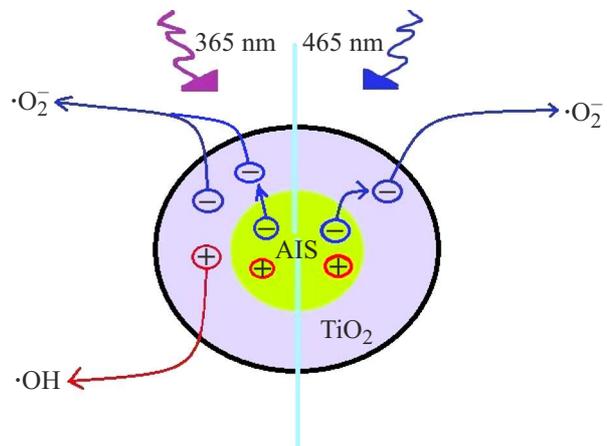


Рис. 6. Схема наглядного представления генерации АФК наноконпозитами AIS/TiO₂ под воздействием излучения УФ (365 nm) и видимого (465 nm) диапазонов.

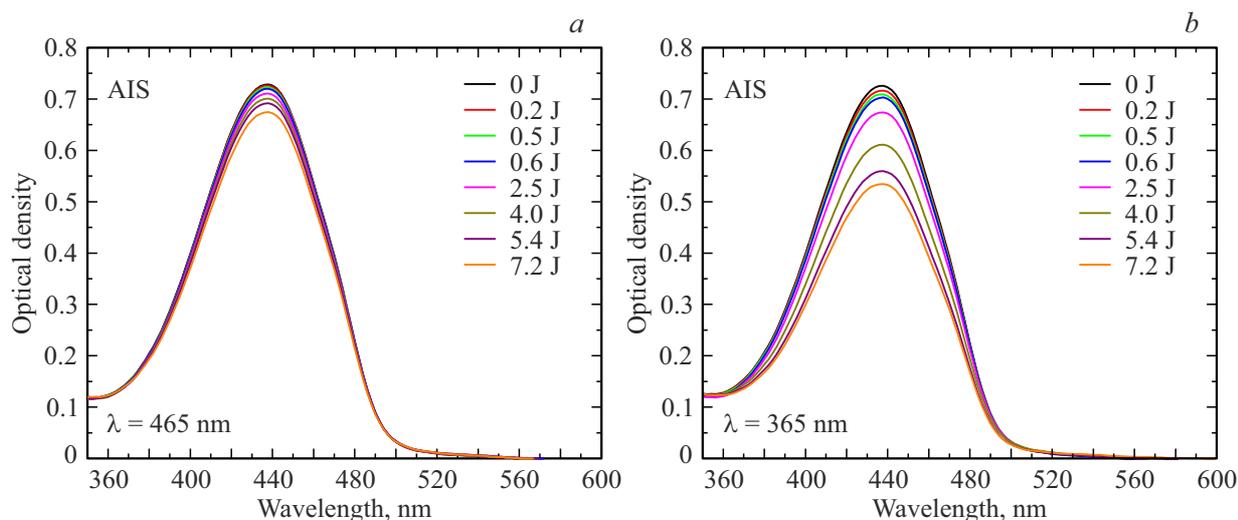


Рис. 7. Спектры поглощения сенсора RNO при воздействии излучения на КТ AIS: (а) видимого и (б) УФ диапазонов.

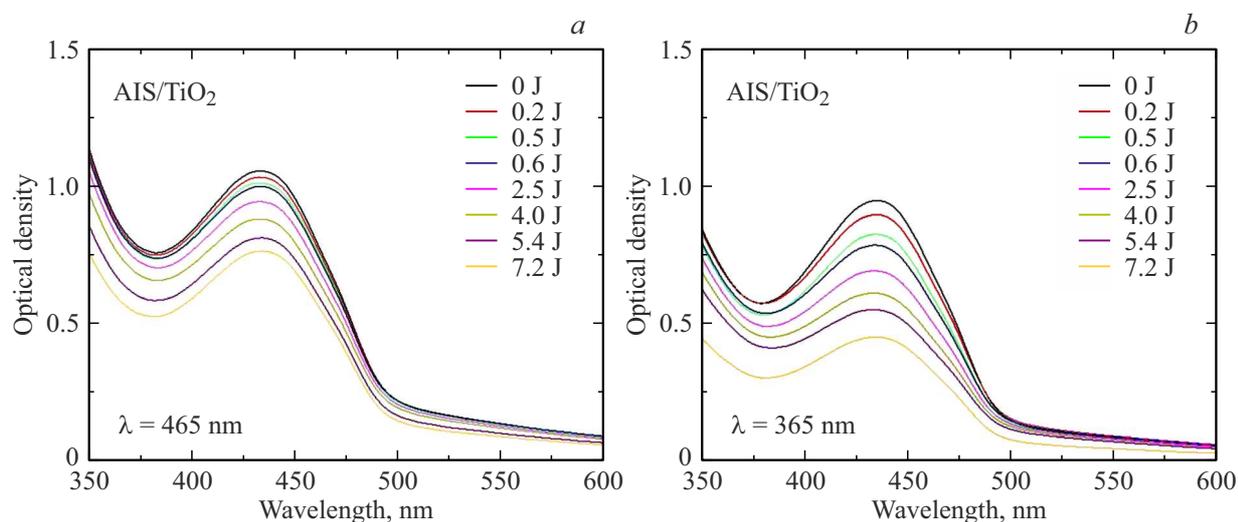


Рис. 8. Спектры поглощения сенсора RNO при воздействии излучения на нанокompозиты AIS/TiO₂: (а) УФ и (б) видимого диапазонов.

эффективная генерация АФК, что связано с прямым поглощением оболочкой TiO₂.

Полученные данные свидетельствуют об эффективной генерации АФК нанокompозитами под действием электромагнитного излучения видимого диапазона. Однако, как упоминалось ранее, полученные результаты не позволяют точно определить тип генерируемых АФК из-за неселективности сенсора RNO к АФК, генерируемых синтезированными наноструктурами. Для решения данной проблемы был использован другой химический сенсор — 3-ССА, селективно чувствительный к гидроксильному радикалу (детали эксперимента — в разделе Материалы и методы).

На рис. 9 представлены зависимости интенсивности люминесценции сенсора при возбуждении электромаг-

нитным излучением с длиной волны 387 nm при длительном воздействии на образец УФ и видимым излучением.

Как можно заметить, при воздействии излучения УФ диапазона (рис. 9) происходит увеличение интенсивности люминесценции образца на длине волны 447 nm с увеличением дозы облучения. Этот факт свидетельствует об эффективной генерации гидроксильного радикала нанокompозитами AIS/TiO₂ при воздействии на них излучения УФ диапазона. При облучении нанокompозитов AIS/TiO₂ с сенсором 3-ССА видимым светом (рис. 9) происходит незначительное и не коррелирующее с экспозицией изменение интенсивности люминесценции на длине волны 447 nm. Данный результат свидетельствует о том, что генерации гидроксильного радикала при воздействии излучением видимого диапазона не происходит. Кроме того, стоит отметить, что генерации

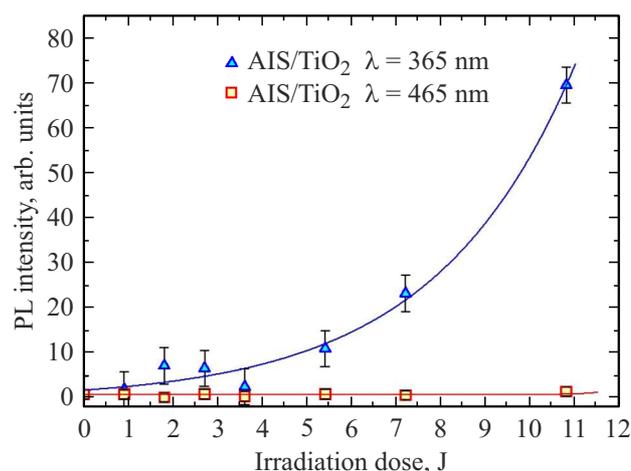


Рис. 9. Зависимость интенсивности люминесценции сенсора 3-ССА на длине волны 447 nm в образце с нанокompозитами AIS/TiO₂ от экспозиции электромагнитным излучением: (a) видимого и (b) УФ диапазонов.

гидроксильного радикала КТ AIS при облучении светом УФ и видимого диапазона не наблюдалось (данные не представлены).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что нанокompозиты AIS/TiO₂ эффективно генерируют супероксид-анион и гидроксильный радикал под действием излучения УФ диапазона и супероксид-анион под действием видимого света.

Заключение

В настоящей работе были синтезированы и охарактеризованы нанокompозиты типа ядро/оболочка AIS/TiO₂, генерирующие АФК за счёт фотокаталитических свойств оболочки TiO₂ и эффективного фотоиндуцированного переноса энергии из зоны проводимости КТ AIS в зону проводимости диоксида титана. Установлено, что наращивание оболочки TiO₂ на AIS приводит к значительному тушению люминесценции КТ за счёт эффективного переноса электрона. Анализ полученных данных показал, что под действием УФ излучения наблюдается эффективная генерация супероксида-аниона и гидроксильного радикала. Кроме того, под действием видимого и УФ излучений происходит генерация супероксид-аниона за счет переноса электрона от ядра AIS к оболочке TiO₂ композита, что может сделать систему актуальной для терапии бактериальных инфекций.

Финансирование

Исследование было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 2019–1080, и гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Banin, D. Hughes, O. P. Kuipers. *Microbiology Reviews*, **41** (3), 450 (2017). DOI: 10.1093/femsre/fux016
- [2] G. Wang, W. Jin, A. M. Qasim, A. Gao, X. Peng, W. Li, H. Feng, P. K. Chu. *Biomaterials*, **124**, 25 (2017). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2017.01.028
- [3] R. Mittler. *Trends Plant Sci.*, **22** (1), 11 (2017). DOI: 10.1016/j.tplants.2016.08.002
- [4] W. He, H. Kim, W.G. Wamer, D. Melka, J.H. Callahan, J. Yin. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2), 50 (2013). DOI: 10.1021/ja410800y
- [5] P. Basu, J. Chakraborty, N. Ganguli, K. Mukherjee, K. Acharya, B. Satpati, S. Khamrui, S. Mandal, D. Benerjee, D. Goswami, P.M. G.Nambissan, K. Chatterjee. *ACS Appl. Materials & Interfaces*, **11** (51), 48179 (2019). DOI:10.1021/acsami.9b12988
- [6] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen. *ACS Nano*, **6** (6), 5164 (2012). DOI: 10.1021/nn300934k
- [7] P. Ribao, J. Corredor, M. J. Rivero, I. Ortiz. *J. Hazardous. Materials*, **372**, 45 (2019). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.026
- [8] E.V. Skorb, L.I. Antonouskaya, N.A. Belyasova, D.G. Shchukin, H. Mohwald, D.V. Sviridov. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **84** (1–2), 94 (2008). DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.03.007
- [9] H.M. Vadav, J.-S. Kim, S.H. Pawar. *Korean J. Chem. Engineering*, **33** (7), 1989 (2016). DOI: 10.1007/s11814-016-0118-2
- [10] R.S. Benson. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **191** (1-4), 752 (2002). DOI: 10.1016/s0168-583x(02)00647-x
- [11] E. Kolesova, A. Bulgakova, V. Maslov, A. Veniamonov, A. Dubavik, Y. Gun'ko, O. Efremenkova, V. Aleynikov, A. Orlova. *Nanomaterials*, **11** (12), 3331 (2021). DOI: 10.3390/nano11123331
- [12] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shangguan, W. Cai. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **36** (1), 167 (2011). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.09.089
- [13] S. Jin, T. Lian. *Nano Lett.*, **9** (6), 2448 (2009). DOI: 10.1021/nl9011744
- [14] R. Jiang, B. Li, C. Fang, J. Hang. *Advanced Materials*, **26** (31), 5274 (2014). DOI: 10.1002/adma.201400203
- [15] J. M. Kim, B. S. Lee, S. W. Hwang. *Molecules*, **25** (17), 3969 (2020). DOI: 10.3390/molecules25173969
- [16] R.S. Dibble, D.F. Watson. *J. Phys. Chem. C*, **113** (8), 3139 (2009). DOI: 10.1021/jp809269m
- [17] S. Han, Y. Pu, L.Z. Zheng, X. Fang. *J. Materials Chemistry A*, **3** (45), 22627 (2015). DOI: 10.1039/C5TA07100C
- [18] J. Li, F. Liu, Q. Shao, Y. Min, M. Costa, E.K.L. Yeow, B. Xing. *Advanced Healthcare Materials*, **3** (8), 1230 (2014). DOI: 10.1002/adhm.201300613
- [19] S.O. Souza, R.B. Lira, C.R.A. Cunha, B.S. Santos, A. Fontes, G. Pereira. *Topics in Current Chem.*, **379** (1), 1 (2021). DOI: 10.1007/s41061-020-00313-7

- [20] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton. *Experientia Supplementum*, **101** (3), 133 (2012). DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [21] S.M. Kobosko, D.H. Jara, P.V. Kamat. *ACS Appl. Materials & Interfaces*, **9** (39), 33379 (2017). DOI: 10.1021/acsami.6b14604
- [22] E. Kolesova, V. Maslov, F. Safin, F. Purcell-Milton, O. Cleary, Y. Volkov, Y.K. Gun?ko, A. Orlova. *J. Phys. Chem. C*, **123** (23), 14790 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02481
- [23] A. Raevskaya, V. Lesnyak, D. Haubold, V. Dzhagan, O. Stroyuk, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychm?ller. *J. Phys. Chem. C*, **121** (16), 9032 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00849
- [24] S. Lee, K. Lee, W.D. Kim, S. Lee, D.J. Shin., D.C. Lee. *J. Phys. Chem. C*, **118** (41), 23627 (2014). DOI: 10.1021/jp508315m
- [25] I. Kraljis, C.N. Trumbore. *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (12), 2547 (1965). DOI: doi.org/10.1021/ja01090a004
- [26] V. Leandri, J.M. Gardner, M. Jonsson. *J. Phys. Chem. C*, **123** (11), 6667 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00337
- [27] C. Kim, H. Park, S. Cha, J. Yoon. *Chemosphere*, **93** (9), 2011 (2013). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.023
- [28] M. Nafradi, L. Farkas, T. Alapi, K. Hernadi, K. Kovacs, L. Wojnarovits, E. Takacs. *Radiation Phys. and Chem.*, **170**, 108610 (2019). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108610
- [29] M.C.N. Martinez, B. Bajorwicz, T. Klimczuk, A. Zak, J. Luczak, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska. *J. Hazardous Materials*, **398**, 123250 (2020). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123250.
- [30] D.S.M. Ribeiro, R.C. Castro, J.X. Soares, J.L.M. Santos. *Microchemical J.*, **155**, 104728 (2020). DOI: 10.1016/j.microc.2020.104728