

Capítulo 1 Influencia de morfología, fase y tamaño de sulfuro de cobre como catalizador en la fotodegradación de contaminantes

Chapter 1 Influence of morphology, phase, and size of copper sulfide as a catalyst in the photodegradation of contaminants

DURÁN-GARCÍA, Eder Isaac, SOLÍS CASADOS, Dora Alicia, VIGUERAS SANTIAGO, Enrique y GARCÍA-OROZCO, Iván*†

Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca CP 50120, México.

Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, México, CP 50200, México.

ID 1^{er} Autor: *Eder Isaac, Durán-García* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109, **CVU CONACYT ID:** 936186

ID 1^{er} Coautor: *Dora Alicia, Solís-Casados* / **ORC ID:** 0000-0002-4950-1418, **CVU CONACYT ID:** 32195

ID 2^{do} Coautor: *Enrique, Viguera-Santiago* / **ORC ID:** 0000-0001-9403-8808, **CVU CONACYT ID:** 25387

ID 3^{er} Coautor: *Iván, García-Orozco* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109, **CVU CONACYT ID:** 37869

DOI: 10.35429/H.2021.13.1.7

E. Duran, D. Solís, E. Viguera e I. García

*igarciao@uaemex.mx

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

Resumen

En el presente trabajo se reporta un análisis bibliográfico del efecto de la morfología, tamaño, así como la fase de sulfuro de cobre como fotocatalizador en la degradación de contaminantes. Para dicho análisis se propone la relación % degradación / tiempo como el parámetro de actividad, la cual tiene una relación lineal con la constante de rapidez de reacción. Utilizando el parámetro de actividad calculado en las reacciones reportadas en la literatura, se estudió su relación con parámetro que presentaron los fotocatalizadores de sulfuro de cobre: relación Cu/S, dimensionalidad y tamaño. En general se encontró que la actividad incrementa a menores de relaciones de Cu/S, a mayor dimensionalidad, y disminuye cuando se incrementa el tamaño de las nanopartículas. De lo anterior se concluye que el parámetro de actividad puede ser utilizado en lugar de la constante de rapidez de reacción, así también se concluye que la actividad fotocatalítica está influida por las características del fotocatalizador.

Activity, Photocatalyst, Copper Sulfide, Nanoparticles, Pollutant

Abstract

This work reports a bibliographic analyses of the morphology, size, and phase of copper sulfide as a photocatalyst in the degradation of contaminants. The degradation%/time ratio was proposed as a new variable, named activity, to evaluate the catalytic performance of CuS photocatalysts, instead of the reaction rate. The results showed that the activity has a linear relationship with the reaction rate. The activity parameter shows an increment when Cu/S ratio and dimensionality increase and decrease with big nanoparticle sizes. We conclude that the activity can be used instead of the reaction rate, among photocatalytic activity has influence of the photocatalyst features.

Activity, Photocatalyst, Copper Sulfide, Nanoparticles, Pollutant

1. Introducción

En la actualidad, las diferentes actividades humanas tales como la industrialización, así como el aumento de la población generan residuos que tienen un impacto negativo en el medio ambiente, es por ello por lo que se requieren soluciones para eliminar el daño ocasionado, por ejemplo, la contaminación de cuerpos de agua debido a los desechos generados por la actividad humana, entre los que se encuentran los colorantes. (Mondal *et al.*, 2016) Una alternativa para eliminar agentes contaminantes que se encuentran disueltos en el agua es la degradación de estos, es mediante semiconductores que se activen con luz solar, entre los que se encuentra el sulfuro de cobre. (Ayodhya *et al.*, 2016)

El sulfuro de cobre existe en la naturaleza en compuestos estequiométricos y no estequiométricos tales como Covelita (CuS) (Ain *et al.*, 2020), Anilita (Cu_{1.75}S) (Estrada *et al.*, 2016), Digenita (Cu_{1.8}S) (Ajibade *et al.*, 2020) y Calcocita (Cu₂S) (Chen *et al.*, 2020) además de tener diferentes valores de energía de banda prohibida. Además, se puede sintetizar a escala nanométrica en diferentes morfologías tales como tubos (Huang *et al.*, 2013), esferas (Cheng *et al.*, 2010), cristales (Estrada *et al.*, 2016), alambres (Chen *et al.*, 2020) y hojas (Masar *et al.*, 2019). Por lo tanto, las características del fotocatalizador (morfología, fase, tamaño, energía de banda prohibida) pueden tener un papel importante en su actividad fotocatalítica.

Sin embargo, hasta el momento se considera únicamente la velocidad de reacción como un parámetro de comparación entre este tipo de procesos, quedando en función de diferentes variables (concentraciones, tiempo, tipos de oxidantes, etc.) Con base a lo anterior, se propone el uso de la relación %degradación / tiempo, la que denominamos actividad, como un parámetro con el que se puede llevar a cabo comparaciones en el desempeño fotocatalítico de sulfuro de cobre en la degradación de contaminantes de aguas. Con ello se presenta el estudio de lo reportado en la literatura, considerando las relaciones de la actividad con parámetros tales como fase, tamaño y morfología de fotocatalizadores de Cu_xS en reacciones de degradación de contaminantes acuosos.

2. Metodología

2.1 Revisión bibliográfica

Se realizó una revisión bibliográfica considerando únicamente como catalizador a sulfuro de cobre en la degradación fotocatalítica de agentes contaminantes (Azul de Metileno, Rodamina-B, Rojo del Congo, Eosina Y, Violeta de Metilo, Naranja de Metilo y Verde de Malaquita) además de las variables correspondientes a cada trabajo, las cuales fueron morfología, fase, tamaño, disolvente, concentración del catalizador, oxidante, temperatura, pH, energía de banda prohibida, concentración de contaminante, porcentaje de degradación y constante de rapidez de reacción. Posteriormente, la información obtenida se organizó en diferentes gráficos (constante de rapidez de reacción, tamaño, fase de sulfuro de cobre, etc.).

2.2 Organización y análisis de la información

Una vez compilados los reportes de degradación, se hizo una compilación de las condiciones y variables que se utilizaron en los procesos de degradación: % degradación, tiempo, constante de velocidad (k), así como las características del sulfuro de cobre usado como fotocatalizador (dimensionalidad, relación Cu/S y tamaño). Con dichos datos compilados en la Tabla 1, se calculó la relación % degradación / tiempo (actividad). Este parámetro se graficó en función de una sola variable (relación Cu/S, dimensionalidad y tamaño de nanopartícula) para determinar su influencia en la actividad del catalizador. Para poder homogeneizar la información, se utiliza la relación Cu/S para clasificar las diferentes fases de sulfuro de cobre (covelita 1.0, anilita 1.75, digenita 1.8, djurleita 1.97, calcocita 2.0 y mezcla equimolar CuS-Cu₂S 1.5), se considera la dimensionalidad como 0D (todas las dimensiones entre 1-500 nm), 1D, 2D y 3D (respectivamente para una, dos o tres dimensiones mayores a los 1000 nm); y se toma la menor cantidad como tamaño.

3. Resultados

En la Tabla 1.1 se muestran los datos de compilados de la bibliografía. Este tipo de compuestos se han utilizado para degradar diferentes colorantes como: Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RB), Rojo del Congo (RC), Eosina Y (EY), Violeta de Metilo (VM), Naranja de Metilo (NM) y Verde de Malaquita (VeM). En general se utiliza como oxidante agua oxigenada o aire (oxígeno) y todas las reacciones se llevan a cabo en medio acuoso. La concentración del contaminante se reporta en un rango muy amplio (3 a 2000 mg/L), aun que se observa que la moda anda alrededor de los 20 mg/L. Es importante desatacar que no todos reportan el pH desarrollado en la degradación, y pocos trabajos lo reportan como neutro (pH = 7).

Tabla 1.1 Compilación bibliográfica de las reacciones de fotodegradación con sulfuro de cobre

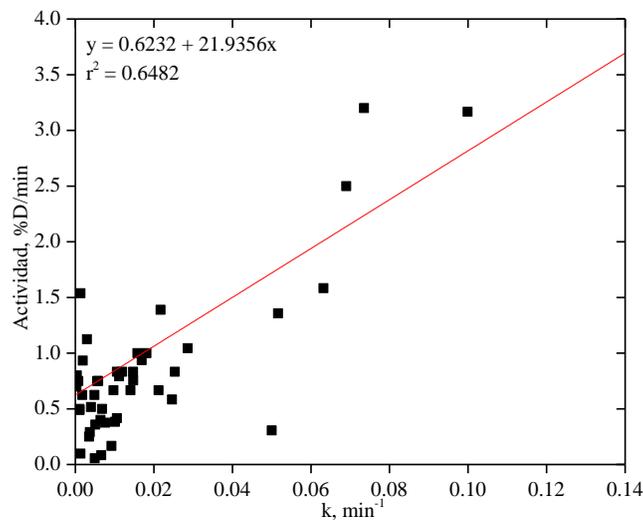
Fase	Cu / S	Dimensionalidad	Tamaño, nm	Contaminante	[Contaminante], mg/L	%D	t %D (min)	Actividad, %D/min	k, min ⁻¹	Referencia
CuS	1.00	0	14	RC	13.94	60	240	0.250	0.0035	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	RB	9.58	70	240	0.292	0.0037	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	AM	6.40	90	240	0.375	0.0076	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	EY	13.84	92	240	0.383	0.0101	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	3	291	RB	20.00	50	120	0.417	0.0106	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	2940	RB	10.00	88	180	0.489	0.0011	(Sreelekha <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	2	33	RB	20.00	60	120	0.500	0.0068	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3		RB	20.00	62	120	0.517	0.0040	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	900	RB	20.00	70	120	0.583	0.0246	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	111	RB	20.00	75	120	0.625	0.0018	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	414	RB	20.00	75	120	0.625	0.0049	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	33	RB	20.00	80	120	0.667	0.0097	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	2	161	RB	20.00	80	120	0.667	0.0212	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	46	RB	20.00	90	120	0.750	0.0058	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	319	RB	20.00	90	120	0.750	0.0055	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	2	549	RB	20.00	90	120	0.750	0.0008	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	740	RB	20.00	95	120	0.792	0.0111	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	100	RB	20.00	100	120	0.833	0.0119	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	110	RB	20.00	100	120	0.833	0.0106	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	138	RB	20.00	100	120	0.833	0.0253	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	0	370	RB	20.00	100	120	0.833	0.0147	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	1	500	RB	10.00	95	70	1.357	0.0516	(Huang <i>et al.</i> , 2013)
CuS	1.00	2	100	VM	10.50	100	65	1.538	0.0013	(Masar <i>et al.</i> , 2019)
CuS	1.00	3	2100	RB	9.58	95	60	1.583	0.0632	(Cheng <i>et al.</i> , 2010)
CuS	1.00	2	35.39	RC	100.00	100	40	2.500	0.0690	(Ain <i>et al.</i> , 2020)
CuS	1.00	3	1000	AM	10.00	95	30	3.167	0.0999	(Cai <i>et al.</i> , 2015)

Fase	Cu / S	Dimensionalidad	Tamaño, nm	Contaminante	[Contaminante], mg/L	%D	t %D (min)	Actividad, %D/min	k, min ⁻¹	Referencia
CuS	1.00	3	144	NM	10.00	80	25	3.200	0.0735	(Iqbal <i>et al.</i> , 2020)
CuS	1.00	0	22	RB	1.44	99	12	8.250	0.5000	Srinivas <i>et al.</i> , 2015)
CuS	1.00	0	36	AM	2000.00	78			0.0347	(Solomane & Ajibade, 2021)
CuS	1.00	0	36	NM	2000.00	54			0.1351	(Solomane & Ajibade, 2021)
CuS-Cu ₂ S	1.50	0	30	NM	32.70	9	160	0.056	0.0049	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	1600	NM	3.78	5	60	0.083	0.0066	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	490	NM	3.78	10	60	0.167	0.0092	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	0	30	RB	47.90	75	245	0.306	0.0500	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu ₂ S	1.50	0	30	AM	31.90	60	150	0.400	0.0064	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu ₂ S	1.50	0	30	VM	39.40	90	180	0.500	0.0011	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	150	NM	3.78	70	100	0.700	0.0003	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	150	NM	3.78	80	100	0.800	0.0004	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	150	NM	3.78	80	80	1.000	0.0158	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	1750	NM	3.78	80	80	1.000	0.0181	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	0	30	VeM	36.50	90	80	1.125	0.0030	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	150	NM	3.78	100	60	1.667		(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu ₂ S	1.50	3	4320	NM	3.78	100	20	5.000	0.0079	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
Cu ₇ S ₄	1.75	0	11	RB	20.00	94	90	1.044	0.0286	(Estrada <i>et al.</i> , 2016)
Cu ₉ S ₅	1.80	0	15.5	AM	10.00	43	120	0.358	0.0051	(Ajibade <i>et al.</i> , 2020)
Cu ₉ S ₅	1.80	0	42	RB	20.00	84	90	0.933	0.0019	(Estrada <i>et al.</i> , 2016)
Cu ₉ S ₅	1.80	0	50	AM	19.84	75	80	0.938	0.0169	(Mondal <i>et al.</i> , 2016)
Cu _{1.97} S	1.97	0	17	RC	34.85	68	90	0.756	0.0147	(Mondal <i>et al.</i> , 2016)
Cu ₂ S	2.00	1	50	RB	2.40	47	480	0.098	0.0013	(Chen <i>et al.</i> , 2020)
Cu ₂ S	2.00	0	6	RC	34.85	80	120	0.667	0.0141	(Mondal <i>et al.</i> , 2014)
Cu ₂ S	2.00	2	4800	NM	10.00	50	36	1.389	0.0217	(Iqbal <i>et al.</i> , 2020)
Cu ₂ S	2.00	0	50	AM	25.00	90	7	12.857	0.2680	(Farhadi & Siadatnasab, 2016)

Nota: Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RB), Rojo del Congo (RC), Eosin Y (EY), Violeta de Metilo (VM), Naranja de Metilo (NM) y Verde de Malaquita (VeM).

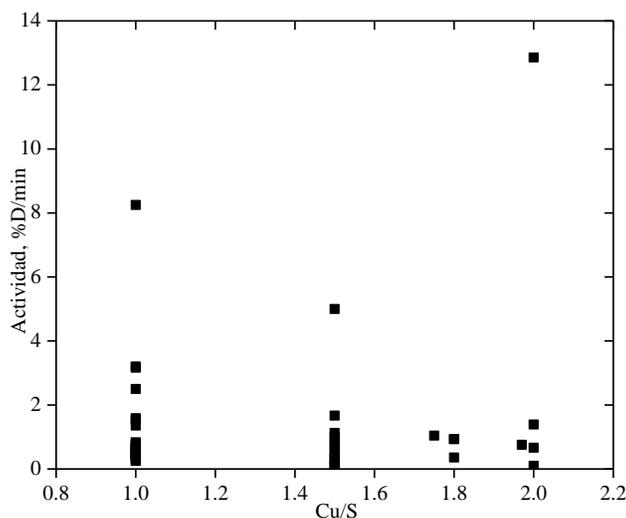
La relación % degradación / tiempo (%D / t %D) la denominamos como actividad. Solo en dos casos no pudo calcularse dicho parámetro, debido a que no reportan el tiempo en el que se llevó a cabo la degradación (Solomane & Ajibade, 2021). En el Gráfico 1.1 se compara la variación de la actividad en función de la constante de rapidez de reacción, así como los parámetros del ajuste lineal. El ajuste por mínimos cuadrados muestra un coeficiente de correlación (R^2) ligeramente mayor a 0.60. Aun cuando es una correlación apenas aceptable, la actividad podría ser usada como una variable de comparación para el desempeño fotocatalítico, en lugar de la constante de rapidez de reacción.

Gráfico 1.1 Actividad vs Constante de rapidez de reacción



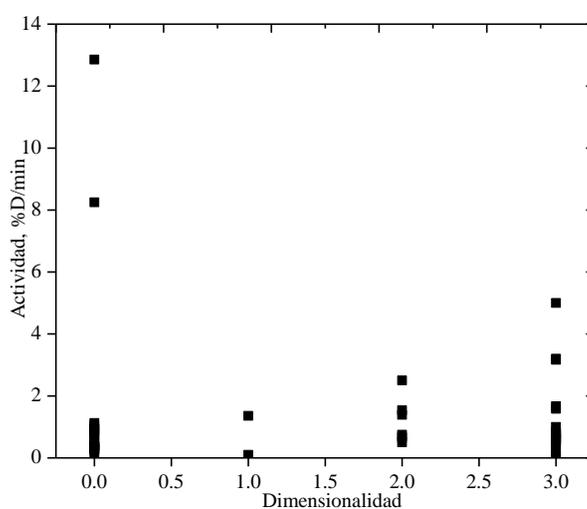
Fuente: Elaboración Propia

Dado que existen diferentes fases de sulfuro de cobre en la naturaleza, el análisis de la actividad en función de la relación de Cu/S (fase) del fotocatalizador se muestra en el Gráfico 1.2. De forma general se observa que al incrementar la relación de Cu/S, la actividad disminuye. Comparando entre las diferentes fases de sulfuro de cobre se observa que la actividad tiene la siguiente tendencia: CuS > Cu₇S₄ > Cu₉S₅ > Cu₂S. A mayores relaciones Cu/S como en la fase Covelita (CuS) se observa una mayor actividad fotocatalítica, y al disminuir la relación Cu/S (Calcocita Cu₂S) disminuye la actividad en la degradación de contaminantes. Es importante destacar que a un valor de Cu/S dado, existe dispersión de los datos de actividad, lo cual nos hace pensar que existen otros parámetros que influyen en la actividad a una relación fija Cu/S.

Gráfico 1.2 Actividad vs Relación de Cu/S.

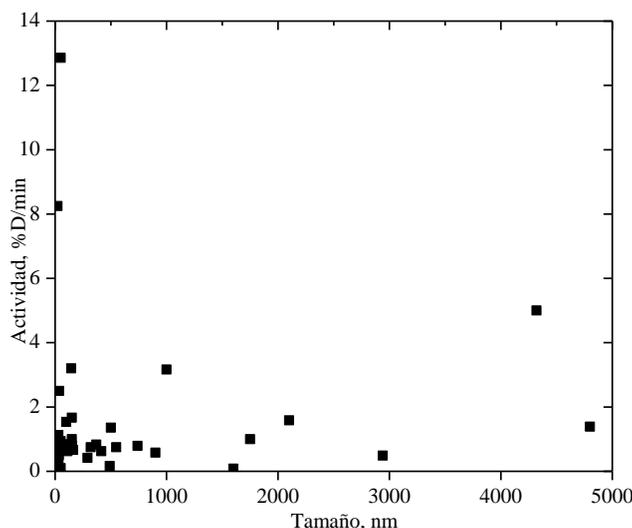
Fuente: Elaboración Propia

Al comparar la dimensionalidad del fotocatalizador con su actividad (Gráfico 1.3) se observa que a menores dimensiones (OD) la actividad es mayor comparado con dimensiones más grandes. Lo anterior indica que las partículas que presentan mayor actividad son nanocubos o nanocilindros, mientras que partículas bidimensionales (nanodiscos y nanohojas), monodimensionales (nanoalambres), o tridimensionales (nanoesferas), desarrollan menor actividad. De nueva cuenta, existe dispersión en la actividad a valores constantes de dimensionalidad, lo cual confirma la sospecha de que además de este parámetro, existe influencia simultánea de otros factores, entre los que se puede considerar la fase (relación Cu/S).

Gráfico 1.3 Actividad vs Dimensionalidad.

Fuente: Elaboración Propia

El comportamiento del tamaño es diferente a lo observado con la fase y la dimensionalidad. En el Gráfico 1.4 se observa que la actividad disminuye abruptamente al incrementar el tamaño de partícula, de forma parecida a un decaimiento exponencial, principalmente en el intervalo de 0 a 3000 nm, mientras que a tamaños mayores de 3000 nm los datos tienen un comportamiento errático. Sin embargo, al tratar de visualizar con mayor detalle el comportamiento de las muestras, se puede llegar a pensar que el tamaño tiene poca influencia en la actividad a diferencia de la fase y la dimensionalidad.

Gráfico 1.4 Actividad vs Tamaño.

Fuente: Elaboración Propia

4. Conclusiones

La actividad (relación % degradación / tiempo) puede considerarse como una variable adecuada para comparar el desempeño catalítico de fotocatalizadores de sulfuro de cobre en la degradación de colorante. La fase (relación Cu/S) y dimensionalidad tiene una influencia definida en la actividad fotocatalítica del sulfuro de cobre, a diferencia del tamaño. La actividad tiene influencia simultánea de todas ellas (fase, dimensionalidad y tamaño) por lo que se hace necesario un análisis de la relación de dos o más variables en el desempeño del fotocatalizador. Se puede por lo tanto apoyar lo reportado anteriormente de que la actividad fotocatalítica es un fenómeno multivariable.

5. Agradecimientos

Al CONACYT por la beca económica con número de CVU 936186 para estudios de Doctorado en Ciencia de Materiales.

6. Referencias

- Ain, N. ul, Zia-ur-Rehman, Aamir, A., Khan, Y., Rehman, M. ur, & Lin, D. J. (2020). Catalytic and photocatalytic efficacy of hexagonal CuS nanoplates derived from copper(II) dithiocarbamate. 122408.
- Ajibade, P. A., Sikakane, B. M., Botha, N. L., Oluwalana, A. E., & Omondi, B. (2020). Synthesis and crystal structures of bis(dibenzyl dithiocarbamate)Cu(II) and Ag(I) complexes: Precursors for Cu_{1.8}S and Ag₂S nano-photocatalysts. 128791.
- Ayodhya, D., Venkatesham, M., Santoshi kumari, A., Reddy, G. B., Ramakrishna, D., & Veerabhadram, G. (2016). Photocatalytic degradation of dye pollutants under solar, visible and UV lights using green synthesised CuS nanoparticles. 418–432.
- Cai, L., Sun, Y., Li, W., Zhang, W., Liu, X., Ding, D., & Xu, N. (2015). CuS hierarchical hollow microcubes with improved visible-light photocatalytic performance. 98136–98143.
- Chen, C. Y., Jiang, J. R., Chuang, W. S., Liu, M. S., & Lee, S. W. (2020). Development of crystalline Cu₂S nanowires via a direct synthesis process and its potential applications. 2–11.
- Cheng, Z., Wang, S., Wang, Q., & Geng, B. (2010). A facile solution chemical route to self-assembly of CuS ball-flowers and their application as an efficient photocatalyst. 144–149.
- Estrada, A. C., Silva, F. M., Soares, S. F., Coutinho, J. A. P., & Trindade, T. (2016). An ionic liquid route to prepare copper sulphide nanocrystals aiming at photocatalytic applications. 6(41), 34521–34528.

- Farhadi, S., & Siadatnasab, F. (2016). Copper(I) sulfide (Cu₂S) nanoparticles from Cu(II) diethyldithiocarbamate: Synthesis, characterization and its application in ultrasound-assisted catalytic degradation of organic dye pollutants.,345–353.
- Fodor, S., Baia, L., Hernádi, K., & Pap, Z. (2020). Controlled synthesis of visible light active Cu_xS photocatalyst: The effect of heat treatment on their adsorption capacity and photoactivity. *13*(17).
- Huang, J., Wang, Y., Gu, C., & Zhai, M. (2013). Large scale synthesis of uniform CuS nanotubes by a sacrificial templating method and their application as an efficient photocatalyst. 31–34.
- Iqbal, S., Bahadur, A., Anwer, S., Ali, S., Saeed, A., Muhammad Irfan, R., Li, H., Javed, M., Raheel, M., & Shoaib, M. (2020). Shape and phase-controlled synthesis of specially designed 2D morphologies of L-cysteine surface capped covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) with excellent photocatalytic properties in the visible spectrum. 146691.
- Li, Y. H., & Wang, Z. (2019). Green synthesis of multifunctional copper sulfide for efficient adsorption and photocatalysis. 2297–2308.
- Masar, M., Urbanek, M., Urbanek, P., Machovska, Z., Maslik, J., Yadav, R. S., Skoda, D., Machovsky, M., & Kuritka, I. (2019). Synthesis, characterization and examination of photocatalytic performance of hexagonal covellite CuS nanoplates. 121823.
- Mondal, G., Santra, A., Bera, P., Acharjya, M., Jana, S., Chattopadhyay, D., Mondal, A., Seok, S. Il, & Bera, P. (2016). A pyrazolyl-based thiolato single-source precursor for the selective synthesis of isotropic copper-deficient copper(I) sulfide nanocrystals: synthesis, optical and photocatalytic activity. *18*(10).
- Mondal, G., Santra, A., Jana, S., Mandal, T. N., Mondal, A., Seok, S. Il, Bera, P., & Bera, P. (2014). Precursor-driven selective synthesis of hexagonal chalcocite (Cu₂S) nanocrystals: Structural, optical, electrical and photocatalytic properties. 4774–4782.
- Shamraiz, U., Badshah, A., Hussain, R. A., Nadeem, M. A., & Saba, S. (2017). Surfactant free fabrication of copper sulphide (CuS–Cu₂S) nanoparticles from single source precursor for photocatalytic applications. 390–398.
- Solomane, N., & Ajibade, P. A. (2021). Synthesis and crystal structure of bis(thiomorpholinyl)dithiocarbamate)Cu(II) complex and its use as precursor for CuS nanoparticles photocatalyst for the degradation of organic dyes. 167–179.
- Sreelekha, N., Subramanyam, K., Amaranatha Reddy, D., Murali, G., Rahul Varma, K., & Vijayalakshmi, R. P. (2016). Efficient photocatalytic degradation of rhodamine-B by Fe doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles under the simulated sunlight irradiation. 71–81.
- Srinivas, B., Kumar, B. G., & Muralidharan, K. (2015). Stabilizer free copper sulphide nanostructures for rapid photocatalytic decomposition of rhodamine B. 8–18.