

Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 /UMOFNs na degradação do corante Rodamina B

Marcelo L. de Moraes¹; Sanoelle F. L. Quinzeiro¹; João F. da Cruz Filho¹; Geraldo E. da Luz Jr^{1*}

¹GrEEnTeC, PPGQ – Universidade Estadual do Piauí – UESPI, P.O. Box 381, 64002-150, Teresina, PI, Brazil; geraldoeduardo@ccn.uespi.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - A contaminação da água tem se tornado um problema cada vez mais grave devido às mudanças climáticas e à poluição orgânica. Para lidar com isso, a fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora para a degradação de poluentes persistentes na água. O Ag_3PO_4 é um semicondutor muito eficiente na fotocatalise, porém sua eficácia reduz quando exposto à luz policromática. Para aumentar sua eficiência, nanofolhas de UMOFNs foram depositadas na superfície do Ag_3PO_4 em diferentes proporções. Os cristais de Ag_3PO_4 e o UMOFNs foram sintetizados por via sonoquímica. A caracterização estrutural e óptica indica que a síntese foi bem-sucedida, já os testes de degradação do corante Rodamina B foram realizados sob irradiação de Diodos Emissores de Luz Branca (LEDs). O Ag_3PO_4 puro apresentou uma conversão de 99,5%, enquanto as amostras com misturas apresentaram taxas de conversão de 81% e 84%, desse modo a incorporação do UMOFNs na superfície do Ag_3PO_4 modificou as propriedades ópticas do fosfato, reduzindo a velocidade de conversão do corante.

Palavras-chave: fotocatalise, processos oxidativos avançados, remediação ambiental.

ABSTRACT - Water contamination has become an increasingly serious problem due to climate change and organic pollution. To address this, heterogeneous photocatalysis is a promising technique for the degradation of persistent pollutants in water. Ag_3PO_4 is a highly efficient semiconductor in photocatalysis, but its efficacy decreases when exposed to polychromatic light. To increase its efficiency, UMOFNs nanosheets were deposited on the surface of Ag_3PO_4 in different proportions. The Ag_3PO_4 and UMOFNs crystals were synthesized by sonochemical means. Structural and optical characterization indicates that the synthesis was successful, while tests for the degradation of Rhodamine B dye were performed under irradiation of White Light Emitting Diodes (LEDs). Pure Ag_3PO_4 showed a conversion of 99.5%, while samples with mixtures showed conversion rates of 81% and 84%, thus the incorporation of UMOFNs on the surface of Ag_3PO_4 modified the optical properties of the phosphate, reducing the conversion rate of the dye.

Keywords: photocatalysis, advanced oxidative process, environmental remediation.

Introdução

A água é fundamental para a sobrevivência dos seres vivos, pois participa de processos fisiológicos do corpo, auxiliando no transporte de nutrientes (1-2). As mudanças climáticas e a atividade humana têm afetado o regime de chuvas, levando a escassez de água em diferentes regiões do país. Além disso, a presença de poluentes orgânicos persistentes tem comprometido a qualidade da água disponível (3-6). A contaminação da água é causada principalmente pela descarga de efluentes sem tratamento adequado da industrialização e dos meios urbanos, fazendo com que os poluentes orgânicos como rejeitos químicos, pesticidas, fertilizantes e fármacos, sejam solubilizados facilitando seu lixiviamento para aos rios, riachos, lagos e reservatórios (7).

O desenvolvimento industrial é um fator que impacta negativamente na qualidade das águas, quando seus resíduos são descartados sem tratamento. A indústria têxtil é um exemplo de setor que utiliza grande quantidade de água

nos processos de tingimento, resultando em perda de 10 a 50% dos corantes utilizados, que são substâncias não biodegradáveis, cancerígenas e tóxicas, prejudicando o meio ambiente e a saúde humana (6-9). A Resolução nº 357 do CONAMA estabelece padrões para as águas doces e proíbe o lançamento de efluentes não tratados em corpos de água. Além disso, a presença de corantes não removíveis por processos convencionais também é proibida (10).

Os processos convencionais de tratamento de água não eliminam completamente os poluentes orgânicos emergentes. Entretanto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) é método de tratamento de água eficaz, especialmente a fotocatalise heterogênea, que utiliza semicondutores ativados por luz para produzir espécies químicas reativas, tornando-se uma tecnologia promissora para o tratamento de água contaminada por poluentes orgânicos (11-18). O Ag_3PO_4 é um semicondutor fotocatalítico com alta capacidade oxidativa quando

irradiado por luz visível de baixa energia. A fotocatalise tem se mostrado uma técnica eficiente para o tratamento de água contaminada devido à formação de Espécies Reativas de Oxigênio (19-21).

O Ag_3PO_4 sofre fotocorrosão em sua forma pura, o que reduz a eficiência fotocatalítica devido a formação de Ag^+ . Para contornar esse problema, é possível utilizar outros materiais para recombinar suas propriedades e melhorar a resposta fotocatalítica. O Ag_3PO_4 tem uma banda proibida de 2,4 eV e absorve energia luminosa em comprimentos de onda menores que 530 nm. Cristais grandes e poliédricos apresentam eficiência fotocatalítica reduzida, o que requer a adição de outros materiais em sua estrutura (22-27).

As redes metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks - MOFs) são estruturas híbridas formadas por moléculas orgânicas conectadas por átomos metálicos e apresentam propriedades únicas na catálise. Os MOFs Bidimensionais 2D (UMOFNs) possuem alta área superficial e podem melhorar a atividade catalítica de semicondutores. Essas estruturas apresentam resposta catalítica quando perturbadas por luz, pressão ou corrente elétrica, contribuindo para a separação de cargas (28-35).

Pesquisas recentes apontam os MOFs como um material promissor na fotodegradação de diversos poluentes, como alaranjado de metila, 4-n-Nonilfenol, ciprofloxacina e azul de metileno sob irradiação de luz visível e LED (36-38).

Este trabalho visa sintetizar e caracterizar cristais de Ag_3PO_4 puro e com diferentes proporções de massa, utilizando o UMOFNs, para o tratamento de água por meio da técnica de fotocatalise.

Experimental

Síntese UMOFNs por via sonoquímica.

Para a síntese do UMOFNs foram misturando inicialmente 32 mL de Dimetilformamida (DMF) à 2 mL de Etanol (EtOH) e 2 mL de Água deionizada (H_2O) em ultrassom por 10 min, em seguida foram adicionados 0,75 mmol de Ácido Tereftálico (H_2BDC) à solução e dispersado em ultrassom por mais 10 min, posteriormente 0,375 mmol de Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 0,375 mmol de Cloreto de Níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados à solução e dissolvidos em ultrassom. Após completa dissolução dos sais, foi adicionado rapidamente 0,8 mL de Trietilamina (TEA), e agitado vigorosamente por 5 min, sendo mantido por 8 horas em banho ultrassônico. Após o período de reação o precipitado obtido foi centrifugado, lavado com etanol e seco a 65 °C por 24h. Em seguida, 200 mg do pó resultante da etapa anterior foi novamente adicionado a 50 mL de Etanol (EtOH) mantido por 6h banho ultrassônico, após a sonicação a suspensão obtida foi centrifugada e seca a 70°C por 24h (39-40).

Síntese Ag_3PO_4 .

A síntese do Ag_3PO_4 foi realizada dissolvendo completamente em ultrassom 12 mmol de Nitrato de prata (AgNO_3) em 100 mL de Etanol (EtOH), em outro béquer foi misturado 20 mL de Ácido fosfórico (H_3PO_4) em 80 mL de Etanol (EtOH), e mantido em ultrassom por 10 min. A solução de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{EtOH}$ foi adicionada a solução de $\text{AgNO}_3/\text{EtOH}$ sob ultrassonicação, sendo mantida por mais 1h. Após a sonicação o precipitado obtido foi mantido sob repouso por 12h, centrifugado, lavado com água deionizada e seco a 70 °C por 24h. A reação foi realizada em ambiente sob baixa incidência de luz, o material obtido foi estocado ao abrigo da luz (18)(41).

Síntese da estrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UMOFNs}$.

As estruturas foram obtidas misturando os pós de Ag_3PO_4 com UMOFNs em proporção de massa de 5 e 10 % da massa de UMOFNs, em relação à 200 mg de Ag_3PO_4 . Os pós foram dispersados em 50 mL em EtOH, a suspensão foi mantida em banho ultrassônico por 1h, e mantido sob agitação constante por 24h, o material resultante foi centrifugado e seco a 70°C por 24h. A reação foi realizada em ambiente sob baixa incidência de luz, o material obtido foi estocado ao abrigo da luz.

Difração de Raios-X (DRX).

A estrutura dos cristais sintetizados foram realizadas por meio da técnica de difração de raios-x, utilizando o difratômetro SHIMADZU, modelo LabX XRD-6000, com fonte de radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), operando a 40,0 kV a 30,0 mA, a varredura foi realizada de 2θ no intervalo de 10 a 110 °, com uma velocidade de 2° por min.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).

Para determinação da energia de banda proibida dos materiais sintetizados, foram realizadas análises de Reflectância Difusa utilizando um espectrofotômetro UV-vis com módulo para sólidos modelo SHIMADZU UV2600, com varredura realizada no intervalo de 200 a 800 nm, utilizando o Sulfato de Bário (BaSO_4) como referência. Os valores de banda proibida foram determinados por meio do método de Kubelka–Munk modificada.

A equação de Tauc, descreve a relação entre a absorção óptica de semicondutores e isolantes com a energia de banda proibida, conforme Equação 01.

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_{gap}) \quad \text{Equação 01}$$

Onde h é a constante de Planck, v é a frequência do fóton, E_g é a energia do intervalo de banda e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição

eletrônica e assume o valor de 1/2 ou 2 para os gaps de banda de transição direta e indireta, respectivamente.

$$F(R_{\infty}) = K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad \text{Equação 02}$$

Em que R_{∞} é designado com a reflectância da amostra, K e S estão relacionados, respectivamente, ao coeficiente de absorção e dispersão. Desta forma, a substituição de α por R_{∞} resulta na Equação 03.

$$(F(R)h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_{gap}) \quad \text{Equação 03}$$

Em que, os gráficos são plotados considerando os valores de reflectância difusa em função da energia do fóton. Para obter uma estimativa do intervalo de banda proibida, realizou-se uma regressão na parte linear do gráfico, obtendo-se o valor da interseção da extrapolação da reta com o eixo X (42).

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

As análises de Infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier, da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21. As amostras foram preparadas utilizando o KBr seco a 100 °C como padrão de referência para preparação das pastilhas sólidas, sendo realizadas as leituras num intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 1,0 cm e 100 varreduras.

Testes fotocatalíticos.

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando 50 mL da solução do corante Rodamina B na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, a solução foi transferida para um reator sob agitação constante junto a 25 mg do catalisador, a solução com o catalisador foi mantida por 30 minutos no escuro, para equilíbrio de adsorção e dessorção, sendo coletado alíquotas de 3 mL de 15 em 15 minutos, em seguida foi mantido por 120 minutos em agitação constante sob fonte de luz constituída por 48 LEDs brancos de alto brilho de topo esférico, operando a 30 mA, distribuído cilindricamente em 24 colunas de 15 em 15°. Durante o processo foram coletados alíquotas nos tempos, 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 45; 60; 90 e 120 min. As amostras coletadas foram analisadas no espectrofotômetro UV 2600 da Shimadzu com módulo de líquido, de 200 a 800 nm (43).

O percentual de conversão foi determinado por meio da Equação 04.

$$n(\%) = (1 - Abs / Abs_0) \times 100 \quad \text{Equação 04}$$

Em que, Abs_0 é a absorbância inicial da solução do corante, Abs é a absorbância de cada alíquota da solução retirada em cada tempo de irradiação da luz (44).

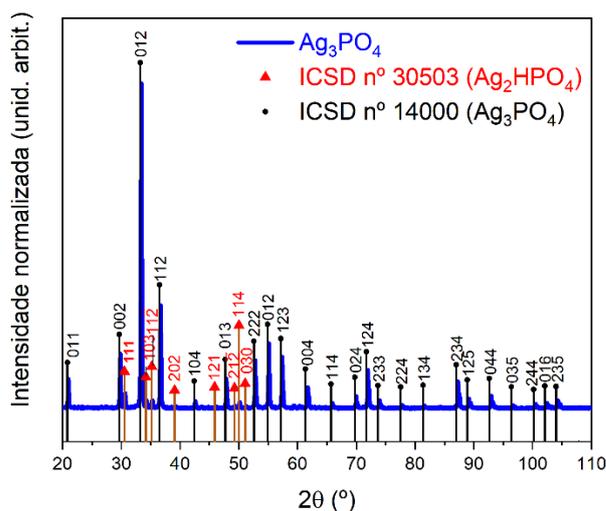
Resultados e Discussão

Difração de raios-X.

As amostras de Ag_3PO_4 e UMOFNs, foram caracterizadas por difração de Raio-X (DRX) a fim de obter as propriedades estruturais e identificar as fases presentes na amostra. De acordo com o difratograma do Ag_3PO_4 (Figura 1), a amostra apresenta alta cristalinidade, sendo indexada de acordo com a fase da ficha de informação cristalográfica (CIF) da base ICSD nº 14000 (45). Porém apresenta fase adicional minoritária, referente ao Ag_2HPO_4 , de acordo com o CIF ICSD nº 30503 (46).

Esses resultados indicam que a estrutura da fase majoritária apresenta grupo pontual espacial $P\bar{4}3n$ e estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC), com alto grau de cristalinidade das amostras, indicando que há uma organização a longo alcance na estrutura.

Figura 1. Difratograma de raios-X da amostra de Ag_3PO_4 .



O padrão de Difração de raio-X do UMOFNs apresentou sinais de difração característicos ao Ni-MOF, sendo bem indexados com o CIF da base CCDC nº 638866 (47), conforme Figura 2. Também é possível associar aos picos de difração do Co-MOF de acordo com o que foi relatado por Liang et al. (2019) (39).

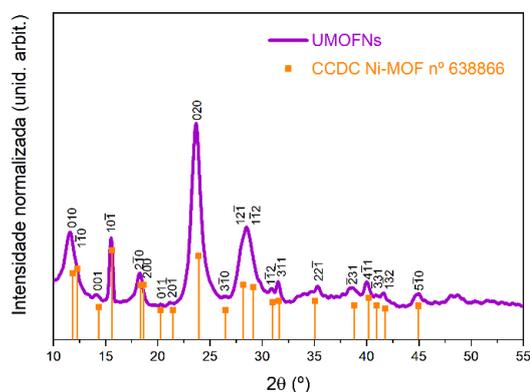
De acordo com Zhang et al. (2020), a semelhança entre os padrões de DRX de Ni-MOF e NiCo-MOF, indica que esses materiais possuem a mesma estrutura topológica, ou seja, a disposição geral dos átomos e ligações entre eles é semelhante. E que a diminuição da intensidade dos picos de difração do NiCo-MOF em relação ao Ni-MOF ocorre devido distorções da rede cristalina causada pela substituição parcial do Ni^{2+} pelo Co^{2+} (48).

Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

O espectro IV-TF do Ag_3PO_4 Figura 3(a) apresenta bandas de absorção relacionadas aos modos vibracionais dos

grupos presentes na estrutura. Destacam-se as bandas em 559 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico e assimétrico de O=P-O (49); as bandas em 693 e 862 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico do P-O-P do grupo PO_4^{3-} (50-51); a banda em 1008 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico do mesmo grupo (52-53); a banda em 1384 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo P=O (54-55); a banda em 2360 cm^{-1} está relacionada à deformação angular do grupo O=PO (56); e a banda em 1670 cm^{-1} , proveniente do estiramento do grupo O-H das moléculas de água adsorvidas na superfície do cristal (56-57).

Figura 2. Difratoograma de raios-X da amostra de UMOFNs.

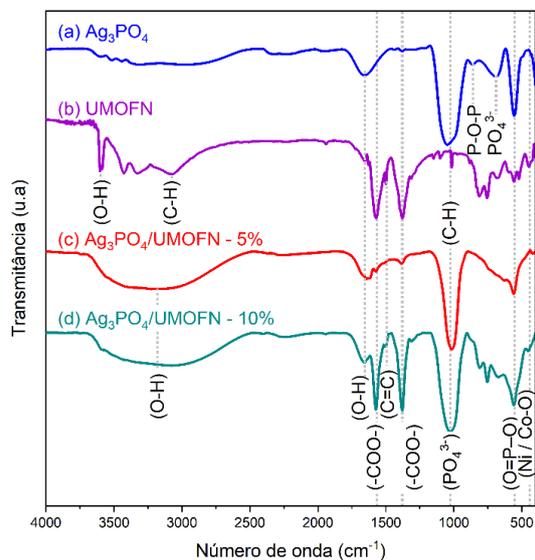


No espectro do UMOFNs Figura 3(b), as vibrações no intervalo de $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ e $1678\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à água coordenada à estrutura (58-59). As bandas em 1572 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxílico do ácido tereftálico (60-62). A banda em 1500 cm^{-1} é atribuída à ligação dupla C=C no anel aromático (63). As bandas no intervalo de $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de deformação da ligação C-H no anel aromático (61-62). As vibrações observadas no intervalo de $800\text{-}442\text{ cm}^{-1}$ estão associadas à vibração de estiramento entre o oxigênio ligado aos metais níquel e cobalto (64). A ausência de bandas na região de $1690\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao grupo -COOH, indica que ocorreu a desprotonação do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico em sua reação com os íons metálicos (59).

Ja no espectro do UMOFNs Figura 3(b), as vibrações no intervalo de $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ e $1678\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à água coordenada à estrutura (58-59). As bandas em 1572 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxílico do ácido tereftálico (60-62). A banda em 1500 cm^{-1} é atribuída à ligação dupla C=C no anel aromático (63). As bandas no intervalo de $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de deformação da ligação C-H no anel aromático (61-62). As vibrações observadas no intervalo de $800\text{-}442\text{ cm}^{-1}$ estão associadas à vibração de estiramento entre o oxigênio ligado aos metais níquel e cobalto (64). A ausência de bandas na região de $1690\text{-}1730$

cm^{-1} , atribuídas ao grupo -COOH, indica que ocorreu a desprotonação do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico em sua reação com os íons metálicos (59).

Figura 3. IV-TF das amostras de (a) Ag_3PO_4 ; (b) UMOFNs; (c) Ag_3PO_4 /UMOFNs 5% e (d) Ag_3PO_4 /UMOFNs 10%.



Os espectros de absorção da mistura com proporções de massa 5 e 10% de UMOFNs são mostrados na Figura 3(c,d). A análise dos espectros revela a presença das principais bandas de ambos materiais, porém, com intensidade das bandas diferentes nas proporções distintas, que pode ser associado a redução da massa de UMOFNs na mistura, sugerindo uma interação física do UMOFNs na superfície do Ag_3PO_4 .

Caracterização óptica por UV-vis

As medidas de UV-vis foram realizadas com o objetivo de obter as características ópticas das amostras. Conforme Figura 4(a) o Ag_3PO_4 , apresentou valor de Energia de Banda Proibida (E_{gap}) de $2,33\text{ eV}$, já o UMOFNs (Figura 4(b)) apresentou E_{gap} de $3,51\text{ eV}$, as misturas nas proporções de 5 e 10%, foi obtido valores iguais de E_{gap} de $2,35\text{ eV}$ para as duas amostras, conforme ilustrado na Figura 5, item a e b.

Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

Por meio do MEV-FEG, foi possível determinar que o Ag_3PO_4 (Figura 6(a)) apresentou cristais de diferentes morfologias, sendo a tetraédrica a predominante, com a presença de partículas semelhantes a pirâmides, este tipo de morfologia já foi documentado em outros estudos (65), sendo característica da síntese do tipo sonoquímica dos cristais de Ag_3PO_4 . Já o UMOFNs (Figura 6(b)) apresentou morfologia em forma de nano-folhas (66). Na mistura, de 5%, apresentado na Figura 6(c), é possível perceber a

presença das nano-folhas dispersa sobre a superfície do Ag_3PO_4 , sugerindo assim a formação de um compósito, pois não ocorreu alteração na morfologia do Ag_3PO_4 com a interação dos UMOFNs.

Figura 4. Reflectância difusa do (a) Ag_3PO_4 e (b) UMOFNs.

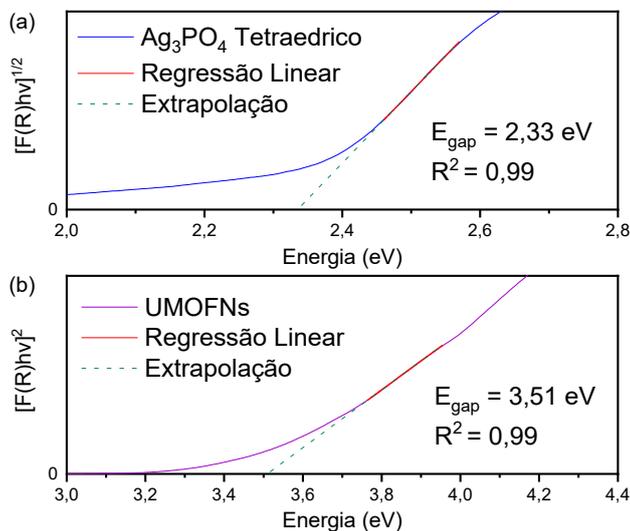
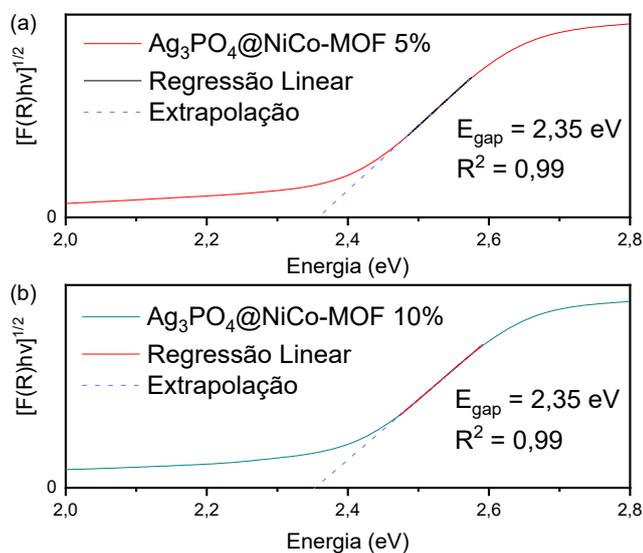


Figura 5. Reflectância difusa do $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UMOFNs}$ (a) 5% e (b) 10%.



Fotocatálise

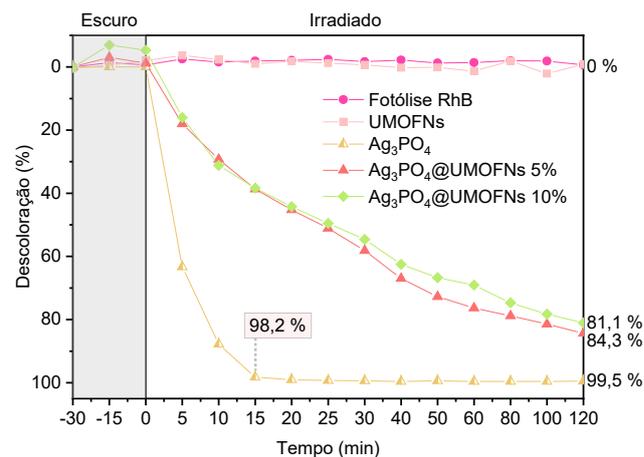
Por meio dos testes fotocatalíticos realizados com os materiais sintetizados, é possível determinar o percentual de conversão do poluente. Na Figura 7, é notório que o maior percentual de conversão foi obtido com o Ag_3PO_4 . A conversão é afetada conforme aumenta a massa de UMOFNs. A maior conversão na amostra pura está relacionada a presença de faces mais reativas no plano (111) (18). O aumento do tempo de conversão para as misturas pode estar relacionado a presença de UMOFNs na

estrutura do Fosfato de prata, pois ocorre a retenção dos elétrons fotoinduzidos, que são capturados pela dupla conjugação π do anel aromático. A presença de prata metálica reduzida durante o processo fotocatalítico também diminui a eficiência fotocatalítica devido ao efeito plasmônico, visto que foi possível observar o escurecimento do material (39).

Figura 6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (a) Ag_3PO_4 (b) UMOFNs e (c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UMOFNs}$.



Figura 7. Cinética de degradação da Rodamina B



Conclusões

Os materiais sintetizados apresentaram propriedades semelhantes às descritas na literatura. A síntese do Ag_3PO_4 apresentou uma fase adicional minoritária de Ag_2HPO_4 , enquanto o UMOFNs apresentou sinais de difração correspondentes às fases cristalinas do Ni-MOF (padrão CCDC N° 638866) e Co-MOF, de acordo com o descrito na literatura. Além disso, dados de espectroscopia de IV-TF e UV-vis corroboram com os resultados obtidos em trabalhos publicados. Embora os valores de banda proibida sejam iguais para as amostras de 5% e 10%, é possível observar que a incorporação de UMOFNs à estrutura do fosfato contribuiu para a mudança das propriedades ópticas do Ag_3PO_4 , apresentando taxas de conversão diferentes comparadas ao do Ag_3PO_4 puro. A redução da velocidade de conversão pode representar um aumento da estabilidade do Ag_3PO_4 , sendo necessário a realização de testes de



reuso para determinação dos ciclos catalíticos, testes de capturadores de elétrons e determinar a presença de prata reduzida da estrutura.

Agradecimentos

Agradecemos ao LIMAV/UFPI e ao LIEC/CDMF/UFSCar pelas análises, à FAPEPI e CAPES pela bolsa de estudos.

Referências

1. Á. Casado et al., *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **2013**, *55*, 1633–1641.
2. J. F. Cruz-Filho et al., *J. Photochem. Photobiol. A* **2019**, *377*, 14–25.
3. I. G. Boëchat et al., *Caderno de Geografia*. **2021**, *31*, 1–8.
4. O. S. Fagundes et al., *Sci. Electron. Arch.* **2020**, *13*, 42–50.
5. S. M. Galdino et al., *Cad. Prospecç.* **2018**, *11*, 198–210.
6. J. B. Mattos et al., *Land Use Policy*. **2019**, *82*, 509–517.
7. Y. Du et al., *Sci. Total Environ.* **2022**, *806*, 150691.
8. E. Boelee et al., *Acta Trop.* **2019**, *193*, 217–226.
9. J. R. Barrett, *Environ. Health. Perspect.* **2014**, *122*, A80–A80.
10. S. R. Yashas, *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131729.
11. X. Ji; J. K. Challis; M. Brinkmann, *Chemosphere*. **2022**, *287*, 132352.
12. H. Cai et al., *Chem. Eng. J.* **2019**, *369*, 1078–1092.
13. A. Giwa et al., *Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, *146*, 220–256.
14. N. Liu et al., *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 132116.
15. R. Amaral et al., *J. Solid State Chem.* **2022**, *305*, 122655.
16. J. J. Rueda-Marquez et al., *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120694.
17. T. Xia et al., *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2975–2984.
18. T. Kusutaki et al., *ACS Omega*. **2019**, *4*, 15975–15984.
19. J. Jin et al., *Sci. Total Environ.* **2019**, *695*, 133694.
20. G. N. Silva et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2021**, *135*, 106064.
21. A. Singh et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2018**, *364*, 382–389.
22. Y. Lin et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *245*, 71–86.
23. Y. Wang et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 14161–14169.
24. T. Li et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4177–4185.
25. J. Jin et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 5725–5735.
26. Y. Lin et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *227*, 557–570.
27. Y. Lin et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *258*, 117969.
28. M. Jia et al., *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213780.
29. Z. Jia et al., *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *133*, 55–63.
30. A. Dutta et al., *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *445*, 214074.
31. K. G. Liu et al., *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *436*, 213827.
32. S. P. Tripathy, S. Subudhi; K. Parida, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213786.
33. J. D. Xiao; H. L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *52*, 356–366.
34. X. Zhao et al., *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 872–903.
35. J. L. Wang; C. Wang; W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630–2640.
36. A. Farrokhi, M. Jafarpour, M. Alipour, *Polyhedron*. **2019**, *170*, 325–333.
37. J. Yang et al., *J. Alloys Compd.* **2023**, *957*, 170277.
38. H. Ramezanalizadeh, F. Manteghi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2017**, *346*, 89–104.
39. Y. Liang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 8758–8769.
40. B. Lin et al., *Nanotechnology.* **2021**, *32*, 045711.
41. Y. Bi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6490–6492.
42. P. Makuła; M. Pacia; W. Macyk, J., *Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6814–6817.
43. J. Ma et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 36–40.
44. R. T. Silva et al., *Int J Environ Sci Technol.* **2022**, *19*, 11905–11918.
45. R. Masse; I. Tordjman; A. Durif., *Z Kristallogr. Cryst. Mater.* **1976**, *144*, 76–81.
46. M. Mathew; L. W. Schroeder, *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1979**, *35*, 11–13.
47. A. Carton et al., *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 465.
48. X. Zhang et al., *J Mater Sci Mater Electron.* **2020**, *31*, 16260–16268.
49. R. Liu et al., *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *462*, 263–269.
50. G. Botelho et al., *ChemPlusChem.* **2016**, *81*, 202–212.
51. H. Khair et al., *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *11*, 100288.
52. A. M. Idris et al., *Mater. Res. Bull.* **2018**, *102*, 100–107.
53. U. Sulaeman et al., *Surf. Interfaces.* **2022**, *28*, 101672.
54. H. Barzegar; M. A. Zahed; V. Vatanpour, *J. Water Process. Eng.* **2020**, *38*, 101638.
55. Y. Chen; X. Jin, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 1283–1292.
56. A. Amirulsyafiee et al., *Chem. Phys. Impac.* **2022**, *5*, 100102.
57. A. Amedlous et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2021**, *409*, 113127.
58. Z. Jia et al., *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *133*, 55–63.
59. Y. Hu et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 136–142.
60. A. H. Harandizadeh et al., *Nanomater.* **2022**, *13*, 1–19.
61. H. He et al., *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 2502–2513.
62. S. Kumaraguru; R. Pavulraj; S. Mohan, *Trans. of the IMF.* **2017**, *95*, 130–136.
63. M. Xu et al., *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *576*, 151792.
64. M. Abbasi et al., *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 13915–13930.
65. D.J. Martin et al., *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3380–3386.
66. Y. Liu et al., *Nanomaterials.* **2020**, *10*, 1–14.