

Propriedades superficiais de β -Fosfatos de tri-cálcio contendo metais de transição

Gabriela Mota Bertoldo^{1*}, Adriana Campos², Alcineia Conceição Oliveira¹

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, Bloco 940, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 60455-760, Ceará, Brasil.

² Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, Av. Prof. Luís Freire, 01 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-545.

Resumo/Abstract

Sólidos baseados em β -fosfato de tri-cálcio (β -TCP) foram sintetizados via co-precipitação. As espécies de Cu, Co e Ni foram inseridas na estrutura e os sólidos foram calcinados a 800 °C. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Isotermas de Fisissorção de N₂. Os resultados mostraram que a fase β -TCP foi formada e a inserção de espécies de Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ não modificou a estrutura e os modos vibracionais de β -TCP, em baixos teores do metal, por outro lado, em elevados teores de Cu e Co observou-se a formação de fases de óxidos na superfície do sólido. A inserção dos metais acarretou a formação de materiais microporoso e observou-se a diminuição gradual da área superficial com o aumento do teor de Co. A composição superficial das espécies de Ca²⁺ foi influenciada pelo teor de Me²⁺ (Me= Cu, Co ou Ni) presentes, o que modificou a razão Ca/P do sólido.

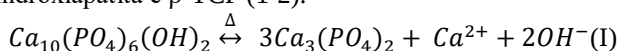
Palavras-chave: β -TCP, superfície, co-precipitação, cobalto, XPS.

Solids based on tricalcium β -phosphate (β -TCP) were synthesized by co-precipitation method. The Cu, Co and Ni species were inserted into the structure and the solids were calcined at 800 °C. The materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS) and N₂ Physisorption Isotherms. The results showed that the β -TCP phase was formed and the insertion of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ species did not modify the structure and vibrational modes of β -TCP at low metal contents, on the other hand, at high Cu and Co contents it was observed the formation of oxide phases on the surface of the solid. The insertion of metals led to the formation of microporous materials and a gradual decrease in surface area was observed with increasing Co content. The surface composition of the Ca²⁺ species was influenced by the Me²⁺ content (Me =Cu, Co or Ni) present, which modified the Ca/P ratio of the solid.

Keywords: β -TCP, surface, co-precipitation, cobalt, XPS.

Introdução

Os β -fosfatos de tri-cálcio (β -Ca₃(PO₄)₂; β -TCP) constituem-se de uma família de materiais baseados em fosfatos de cálcio com razão Ca/P= 1,5 (1). O β -TCP é formado a partir da decomposição térmica de fosfatos cerâmicos lamelares como as hidroxiapatitas não-estequiométricas, quando aquecidos a 800 °C (2). Do ponto de vista reacional há a seguinte relação entre hidroxiapatita e β -TCP (1-2).



Nesse sentido, a conversão térmica de fosfatos de cálcio amorfo também pode conduzir à formação de β -TCP, na forma alotrópicas α -TCP a 1115-1150 °C enquanto que α' -TCP se forma a 1430-1470°C (3). O sólido β -TCP cristaliza-se em um sistema romboédrico (grupo espacial R3c) e a estrutura caracteriza-se pela presença de íons Ca²⁺ em cinco sítios não equivalentes na rede do sólido, com diferentes números de coordenação (Figura 1). Esse fato, associado as inerentes modificações na superfície permite o uso deste material em adsorção e catálise (4-6). A incorporação de metais de transição nos β -TCP ocorre

através de dopagem, geralmente os íons Ca²⁺ da estrutura podem ser preferencialmente substituídos por íons de raio atômico maior ou menor como Sr²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ dentre outros (1). Por exemplo, materiais biocerâmicos baseados em β -TCP dopados com Fe²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ são investigados em termos de estrutura e influência da substituição de espécies de Ca²⁺ por distintos cátions (2). Estudos termodinâmicos baseando-se em cálculos de DFT mostram que a substituição de cátions bivalentes (Mg²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) na estrutura do material geram sólidos estáveis com superfícies adaptáveis (2).

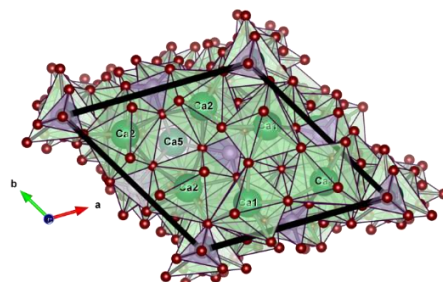


Figura 1. Estrutura cristalina do β -fosfato de tri-cálcio.

As modificações na estrutura provocam propriedades ácido-base e redox, além da porosidade e propriedades superficiais, que podem ser controladas (7-9). Neste trabalho, as propriedades superficiais de β -TCP dopados com metais de transição tais como Co^{2+} (70 pm), Cu^{2+} (73 pm) e Ni^{2+} (72 pm) foram avaliadas. A inserção dos metais de transição na estrutura dos fosfatos de tri-cálcio produzem propriedades atrativas para aplicações em adsorção e catálise.

Experimental

Síntese dos sólidos

As hidroxiapatitas precursoras dos β -TCP foram obtidas, de acordo com a metodologia prévia (10). Brevemente, utilizaram-se soluções de hidrogeno fosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e cloreto de cálcio hidratado $(\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ concomitantemente com o precursor dos metais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A reação ocorreu através do método de co-precipitação de sais precursores para a produção da fase hidroxiapatita precipitada (10-11). Os reagentes foram misturados 100 °C durante 1h, e as concentrações dos precursores foram variadas para obtenção de distintos teores de metais. A calcinação a 800 °C, das hidroxiapatitas obtidas acima, conduziu a formação da fase β -TCP. Os sólidos contendo os metais de transição tais como Co, Cu e Ni foram nomeados de TCP-Co, TCP-Cu e TCP-Ni, respectivamente. A série de fosfato de tri-cálcio contendo cobalto (TCP-Co) foi obtida em distintas concentrações de cobalto, tais como, TCP-Co1 (8,7%) e TCP-Co2 (16,2%), TCP-Cu (9,0%) e TCP-Ni (2,5%) de acordo com os resultados de análise química via ICP-OES (10).

Caracterização dos materiais

A estrutura dos sólidos foi investigada por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman. Os difratogramas de Raios X foram coletados utilizando-se o equipamento DRX6000 com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ 40 kV, comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm, e 30 mA. Os resultados foram coletados em faixa de ângulo 2θ de 10 a 60° com passo de 0,02° e velocidade de 1° min⁻¹. Os resultados foram comparados aos padrões ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). As medidas de Espectroscopia Raman foram obtidas através de um espectrômetro Jobin Yvon T64000 com comprimento de onda de 514,5 nm e resolução de 2 cm⁻¹. As propriedades superficiais dos sólidos foram investigadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), em um espectrômetro PHI 5700 acoplado a um *Software Multipack* versão 9.6.0. 1, utilizando uma fonte de radiação monocromática Al K α . Os espectros foram deconvoluídos pelo método de Gauss-Lorentz. As propriedades superficiais também foram investigadas através de Isotermas de Fisissorção de N₂, as quais foram obtidas a -195,85 °C em um equipamento micrométrico ASAP 2420. Utilizou-se em torno de 0,2 g

de amostra previamente desgaseificadas sob vácuo a 150 °C. As áreas superficiais foram obtidas pelo método de Brunauer-Emmer-Teller (BET) e *t*-plot enquanto que as distribuições de tamanho de poros foram calculadas pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Resultados e Discussão

Análise estrutural por DRX e Espectroscopia Raman

O difratograma representativo das amostras de β -TCP revela picos intensos em valores de $2\theta = 10,8, 13,6, 17,0, 21,8, 25,8, 27,8, 31,0, 34,4, 52,9, 47,0$ e $59,5^\circ$, os quais foram indexados aos planos (012), (014), (110), (204), (1010), (214), (0210), (220), (327) (2020) e (517) respectivamente (Figura 2). Este resultado confirma a presença de β -TCP com estrutura de whitlockita (12-13).

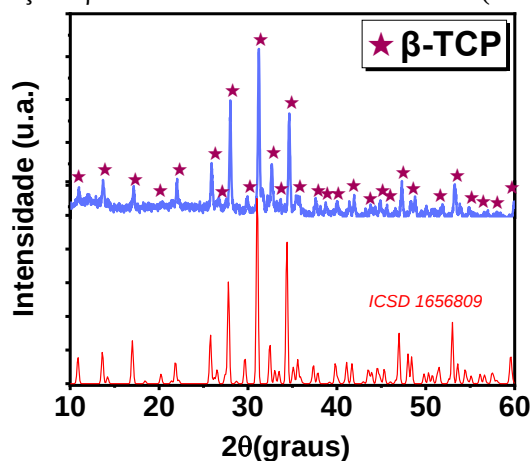


Figura 2. Difração de Raios X do sólido β -fosfato de tri-cálcio.

O β -TCP apresenta-se com grupo espacial $R3cH$ em uma estrutura romboédrica, com 5 sítios de Ca distintos e tetraedros de fosfatos. Os parâmetros padrão da célula *a b* e *c* são de 10,4, 10,4, 37,0, com ângulos α, β, γ 90°, 90° e 120° com densidade de 3,1 g.cm⁻³ de acordo com a ficha ICSD nº 1656809 (12-13). A inserção de Cu, Co ou Ni na estrutura, em substituição aos íons de Ca^{2+} não altera a estrutura do β - tri-cálcio fosfato. Isso indica que a fase é estável à substituição catiônica, principalmente por cátions de menor raio iônico que o Ca^{2+} (100 pm) tais como Co^{2+} (70 pm), Cu^{2+} (73 pm) e Ni^{2+} (72 pm) (2). Os espectros Raman dos sólidos contendo Co, Cu e Ni estão inseridos na Figura 3. As vibrações associadas aos modos internos dos fosfatos (PO_4^{3-}) apresentam-se na faixa de 100-950 cm⁻¹. A teoria de grupo prevê $21A_1 + 42E$ modos ativos originários dos modos vibracionais ν_3 dos tetraedros de fosfato, os quais são observados entre 1005 e 1091 cm⁻¹ (14). As bandas mais intensas encontram-se localizadas em torno de 949 e 970 cm⁻¹, os quais relacionam-se aos modos internos (A_1) dos íons fosfatos com estiramento simétrico ν_1 (14).

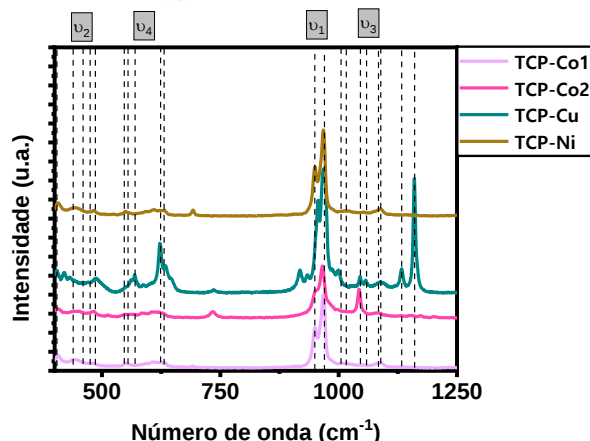


Figura 3. Espectros Raman dos sólidos β -TCP contendo Co, Cu ou Ni.

As bandas Raman em cerca de 405, 439, 460, 475 e 483 cm^{-1} são atribuídas aos modos (E_1) relativos a ligação P–O–P (14). As bandas largas sugerem a contribuição de modos internos com vibração ν_2 muito próximos em energia, devido a distorção angular induzidas pela desordem dos tetraedros e acoplamento fraco entre a vibração de distintos tetraedros dos fosfatos (14). Os sinais originados dos modos triplamente degenerados da flexão da ligação dos tetraedros de fosfatos ν_4 são encontrados entre 530 e 645 cm^{-1} (14). Esses resultados corroboram com aqueles de DRX, em que a inserção de Cu^{2+} , Co^{2+} ou Ni^{2+} não alterou a estrutura do β -TCP. Entretanto, no sólido TCP-Cu há uma banda intensa em 1154 cm^{-1} , a qual foi atribuída às vibrações assimétricas de alongamento dos átomos de oxigênios não-ligados aos átomos de P pertencente aos tetraedros PO_4^{3-} , observada em trabalhos anteriores (15). Isso sugere que a estrutura do sólido sofreu distorção para acomodar o átomo de Cu com menor raio iônico (73 pm), causando amolecimento da ligação P–O.

Análise da superfície por Isotermas de Fisissorção de nitrogênio e XPS

As propriedades texturais dos sólidos com distintos cátions foram analisadas através das Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio (Figura 4).

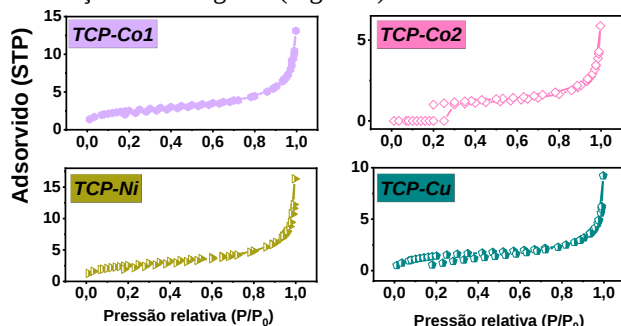


Figura 4. Isotermas de Fisissorção de N_2 dos β -TCP contendo Co, Cu ou Ni.

Todas as isotermas são classificadas como tipo I, típicas de materiais microporosos, de acordo com a classificação da IUPAC. Em geral, as áreas superficiais BET são baixas compreendendo valores de 3-9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, devido a elevada temperatura de calcinação as quais os sólidos foram submetidos. Por outro lado, os valores das áreas t -plot são características de fosfatos de tri-cálcio microporosos, em concordância com a literatura (1). Os volumes de poros situam-se na faixa 0,01 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, inerentes as reduzidas áreas superficiais (Tabela 1). As curvas de distribuição de poros (não mostradas) revelaram a presença de microporos e ultramicroporos. As modificações na estrutura dos β -TCP, devido a inserção de elevados teores de cobalto (de 8,7 para 16,2%), como nas amostras TCPCo-1 e TCPCo-2, provocou uma expansão da rede dos sólidos. Tal fato propiciou a deposição de espécies de cobalto (Co^{2+}) extra-rede na superfície do sólido, conforme observado posteriormente por XPS. Isso pode ter contribuído para o decréscimo das propriedades texturais dos sólidos. Os diâmetros de poros não variaram indicando que não houve o bloqueio dos poros pelas espécies extra-rede. Tais características são de materiais microporosos. Entretanto, nota-se que a inserção de metais em diferentes concentrações acarreta na diminuição das propriedades texturais do material.

Tabela 1. Áreas superficiais (S_{gBET} e $S_{\text{t-plot}}$), volume de poros (V_p) e tamanho de poro (T_p) dos materiais baseados em β -TCP contendo Co, Cu e Ni.

Sólido	^a $S_{\text{t-plot}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	^b S_{gBET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	^c V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	^c T_p (nm)
TCP-Co1	8,4	9,1	0,01	9,9
TCP-Co2	2,5	3,4	0,006	10,5
TCP-Cu	6,6	5,6	0,01	9,6
TCP-Ni	9,8	9,4	0,02	9,9

^aMétodo t-plot, ^bMétodo BET, ^cMétodo BJH

As propriedades superficiais dos sólidos também foram avaliadas por XPS. As energias de ligação dos principais elementos presentes na superfície dos fosfatos de tri-cálcio são mostradas nas Tabelas 2 e 3, enquanto que a composição superficial na Tabela 4. O subnível Ca 2p apresenta duplete típico de $\text{Ca}2p_{3/2}$ e $\text{Ca}2p_{1/2}$ em 347,2 e 352,0 eV, respectivamente, os quais foram associados aos Ca^{2+} expostos na superfície de todos os sólidos (Figura 5) (16). O sólido TCP-Co2 apresenta o sinal em 346,9 eV com uma variação da energia de ligação em -0,3 eV em relação aos demais sólidos, sugerindo a presença de Ca^{2+} na forma de óxido de cálcio. Esse fato corrobora com os dados de propriedades texturais, os quais sugeriram modificações na textura do sólido devido a formação de espécies extra-rede quando se aumenta o teor de Co. Desta forma, a substituição dos íons Ca^{2+} (100 pm), por elevadas concentrações por espécies Co^{2+} (70 pm), de menor raio iônico, acarreta em distorções na rede do sólido. Consequentemente, há uma diminuição da energia de

ligação relativa aos íons Ca^{2+} devido ao afrouxamento dessas espécies na estrutura, gerando a formação de espécies extra-rede (16-17).

Tabela 2. Energia de ligação (eV) dos níveis de $\text{Ca}2p_{3/2}$, $\text{P}2p$, $\text{C}1s$ e $\text{O}1s$ dos sólidos TCP-Cu, TCP-Co e TCP-Ni.

Sólido	Ca $2p_{3/2}$ (eV)	P $2p$ (eV)	O $1s$ (eV)	C $1s$ (eV)
TCP-Co1	347,2	133,3	530,8	284,7
			532,0	285,8
				289,2
TCP-Co2	346,9	133,2	530,7	284,6
			532,1	285,9
				288,6
TCP-Cu	347,1	133,2	531,0	284,8
			532,2	286,3
				288,6
TCP-Ni	347,2	133,2	531,0	284,8
			532,2	285,9
				289,1

Tabela 3. Energia de ligação (eV) dos níveis de $\text{Co } 2p_{3/2}$, $\text{Cu } 2p$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ e $\text{Ni } 2p_{3/2}$ dos sólidos TCP-Cu, TCP-Co e TCP-Ni.

Sólido	Co $2p_{3/2}$ (eV)	Cu $2p_{3/2}$ (eV)	Ni $2p_{3/2}$ (eV)
TCP-Co1	781,8	-	-
TCP-Co2	781,4	-	-
TCP-Cu	-	933,1	-
		935,6	
		940,3	
		943,8	
TCP-Ni	-	-	856,6

As amostras TCP-Co1, TCP-Co2 e TCP-Ni apresentam as maiores quantidades de Ca^{2+} na superfície do sólido (Tabela 4). Nota-se a diminuição da quantidade de Ca^{2+} com o aumento de Me^{2+} (Me= Cu, Co ou Ni), evidenciando a substituição do íon cálcio divalente por metais de transição, por exemplo, nos sólidos TCP-Co2 e TCP-Cu com 16,2 e 9,0% de Co e Cu inseridos na estrutura, respectivamente.

Tabela 4. Composição das espécies de C, O, P, Ca, Co, Cu e Ni, dos sólidos em porcentagem (%) de massa de TCP-Cu, TCP-Co e TCP-Ni e razão Ca/P.

Sólido	Ca (%)	P (%)	O (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Ca/P
TCP-Co1	28,7	15,9	39,7	2,0			1,8
TCP-Co2	26,0	16,5	40,7	3,7			1,6
TCP-Cu	19,7	16,3	37,4		15,4		1,2
TCP-Ni	30,5	17,4	38,0			1,6	1,7

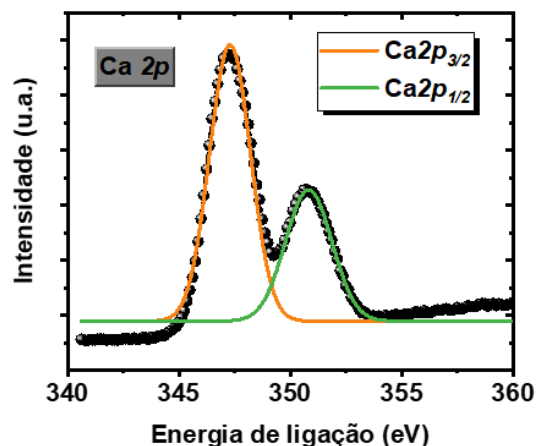


Figura 5. Espectro de XPS do subnível de $\text{Ca } 2p$.

A Figura 6 mostra o subnível $\text{P}2p$, característico dos tetraedros de fosfatos superficiais. A energia de ligação encontra-se em torno de 133,3 eV típico dos átomos de P ligados a átomos de oxigênio (17).

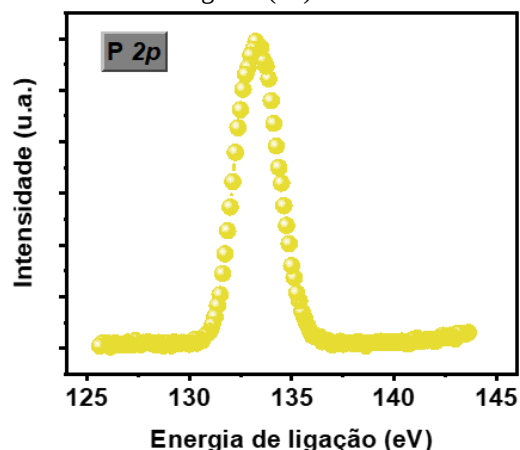


Figura 6. Espectro de XPS do subnível de $\text{P } 2p$.

Os valores de energia do subnível $\text{O}1s$ estão centrados em 531,0 e 532,2 eV (Figura 7), os quais relacionam-se com a presença de grupos O^{2-} da rede (ligado aos fosfatos) e OH superficial, respectivamente (17). Observa-se que o teor dos elementos P e O, em todos os sólidos, apresenta pequenas variações. Conforme esperado, a inserção de Cu, Co ou Ni na estrutura dos fosfatos de cálcio não modifica, de forma significativa o teor de P e O na superfície, demonstrando a estabilidade das espécies presentes na estrutura. Os sinais de $\text{C}1s$ são associados a presença de carbono adventício. Em 284,8 285,9 e 289,1 eV (Figura 8), observa-se a presença de espécies de C=C, C-O, e C=O, respectivamente (10). As espécies de carbono (abaixo 14% em massa) são oriundas do processo de calcinação dos precursores, os quais se depositaram na superfície dos sólidos (Figura 8).

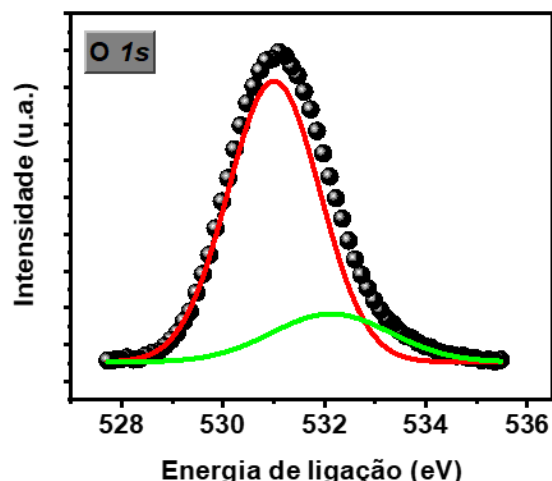


Figura 7. Espectro de XPS do subnível de O 1s.

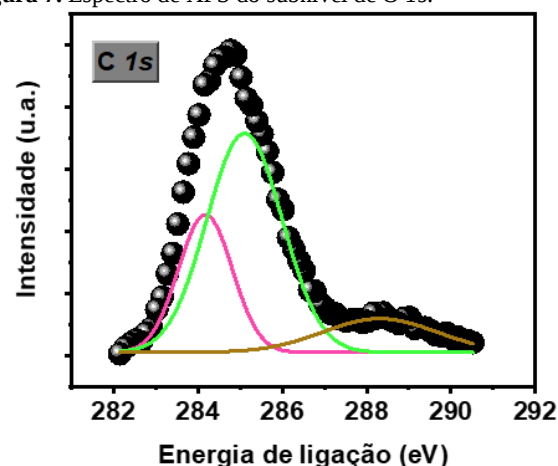


Figura 8. Espectro de XPS do subnível de C 1s.

O espectro Co 2p apresenta as contribuições relativas aos subníveis Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ (Figura 9), devido ao forte acoplamento spin-órbita. O sinal principal em torno de 781,8 eV é acompanhado por um pico satélite em 785,0 eV para subnível Co $2p_{3/2}$.

O pico de Co $2p_{1/2}$ apresenta características similares indicando que os sólidos possuem Co(II) predominantemente na superfície. A diferença de energia entre o primeiro sinal de Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ é de cerca de 17,0 eV. Tal diferença, em termos de energia, confirmam a presença das espécies de Co $^{2+}$ (19). A variação de energia de ligação em torno de 0,4 eV para o subnível Co $2p_{3/2}$ entre os sólidos TCP-Co1 e TCP-Co2 corrobora com evidência que menores quantidades de Co inseridos na estrutura causam menor mudança na energia de ligação nas amostras, visto que a espécie de Co(II) encontra-se ligada a rede do sólido. Em contraposição, maiores teores de Co facilitam a remoção do elétron do nível Co $2p_{3/2}$. A quantidade de espécies de Co $^{2+}$ superficial, oriunda dos óxidos de cobalto extra-rede encontra-se em torno de 2,0% para TCP-Co1 enquanto para TCP-Co2, a quantidade é de 3,7%. Isso confirma os dados de propriedades texturais, os quais sugerem a existência

de Co(II) extra rede depositada sobre a superfície de TCP-Co2. A energia de ligação do nível de Ni $2p_{3/2}$ e Ni $2p_{1/2}$ (Figura 10) estão centradas em 856,6 e 874,0 eV respectivamente. Isso indica que a espécie de Ni $^{2+}$ encontram-se com teor de 1,64% na superfície do sólido TCP-Ni. Os dados são pertinentes com a literatura (19).

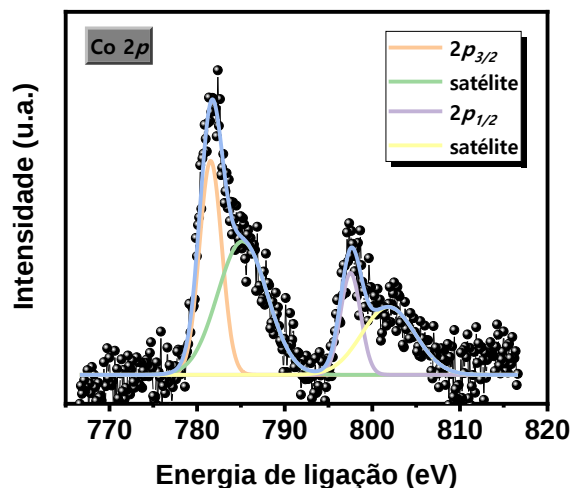


Figura 9. Espectro de XPS do nível de Co2p do sólido TCPCo.

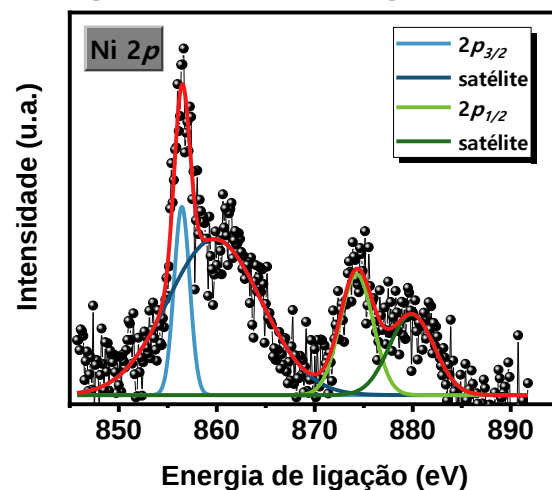


Figura 10. Espectro de XPS do nível de Ni2p do sólido TCPNi.

O espectro de Cu $2p_{3/2}$ (Figura 11) apresenta quatro contribuições com picos em torno de 933,1, 935,6, 940,3 e 943,8 eV. Os sinais representam espécies de óxidos de Cu presentes na superfície (10). Infere-se também que o teor de Cu é 15,4% sugerindo a formação de Cu(II) na forma de CuO, extra-rede. Esse fato justifica as baixas propriedades texturais dos sólidos. A razão Ca/P corroboram com os dados obtidos através das técnicas estruturais, em que a substituição de Ca por outros metais de transição diminui a razão Ca/P dos sólidos. Por exemplo, o aumento do teor de 8,7 a 16,2% de Co em TCP-Co1 e TCP-Co2 provocou diminuição na razão Ca/P. A menor razão Ca/P em TCP-Cu deve-se a maior concentração de Cu na superfície no sólido. As elevadas razões Ca/P encontram-se nos sólidos

contendo menor teor de metal de transição inserido na estrutura. Visto que as características estruturais e propriedades texturais de β -TCP são dependentes da razão Ca/P, em fosfatos de cálcio, a modulação da razão Ca/P pode determinar a atividade dos sólidos em aplicações como catálise e adsorção (7-9). Acredita-se que a deficiência em cálcio causa um desbalanceamento eletrônico da estrutura, em que parte dos íons fosfatos são substituídos por hidrofosfatos, como resultado desse fenômeno, inúmeros sítios ácidos se tornam disponíveis para aplicação em reações ácido-base (10).

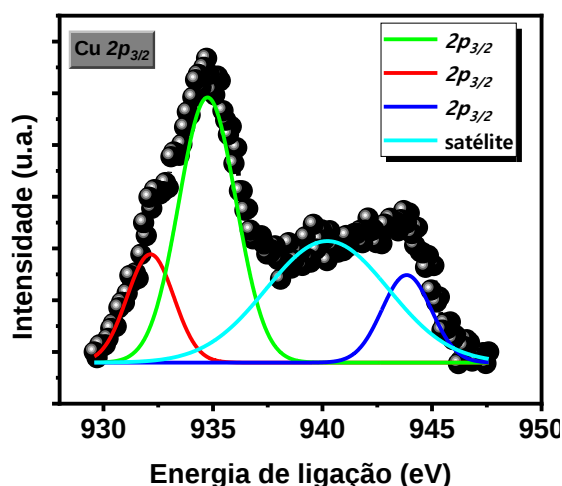


Figura 11. Espectro de XPS do nível de Cu2p do sólido TCPCo.

Conclusões

Os sólidos foram caracterizados e a estrutura romboédrica do β -TCP foi confirmada, juntamente com os modos vibracionais característicos de fosfatos de tri-cálcio. A inserção de espécies de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} em elevados teores (9 e 16 %) acarretou a diminuição da área superficial dos sólidos. Tais propriedades diminuem progressivamente devido à possível formação de fases extra-rede de óxidos formados na superfície, evidenciado por XPS. A razão Ca/P e a concentração dos metais na superfície é influenciada pela inserção dos metais de transição na estrutura, enquanto que o teor de P e O não modificam de forma significativa. A maior concentração de Cu diminui a razão Ca/P em 1,2, tais características aumentam a propriedade ácido-base do material devido à formação de hidrofosfatos. Desse modo, o material torna-se promissor para aplicação em catálise e adsorção.

Agradecimentos

Ao professor Enrique Rodriguez-Castellon da Universidade de Málaga, Espanha, pelas análises de XPS. Agradecemos ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Brasil, pelas medidas de DRX e Raman. Ao CETENE pelas análises de Isotermas de Fisorção de N_2 .

Referências

1. M. Bohner; B.L.G. Santoni; N.Döbelin, *Acta Biomater.* **2020**, 113, 23-41.
2. L. Sinusaite; A. Kareiva; A. Zarkov, *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21, 1242-1248.
3. R. Famery; N. Richard; P. Boch, *Ceram. Int.*, **1194**, 20, 327-336.
4. M. Kalbarczyk; A. Szcze; D. Sternik, *Environ Sci Pollut Res Int.* **2021**, 28, 1725-1733.
5. H. Monma, *J. Catal.* **1982**, 75, 200-203.
6. E. C. Britton; A. J. Dietzler; C. R. Noddings, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 2871-2879.
7. M.V. Nikolenko; K.V. Vasylenko; V.D. Myrhorodska; A. Kostyniuk; B. Likozar, *Processes*, **2020**, 8, 1009.
8. T. Ehiro; H. Misu; S. Nitta; Y. Baba; M. Katoh; Y. Katou; W. Ninomiya; S. Sugiyama, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2017**, 50, 122-131.
9. A. Benarafa; M. Kacimi; S. Gharbage; J.M. Millet; M. Ziyad, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 2047-2055.
10. G. Mota; J.V Carmo; C. Paz; G. Saraiva; A. Campos; G. Duarte; E.C. Silva; A.C. Oliveira; J.M. Soares; E. Rodríguez-Castellón, *Catalysts*, **2021**, 12, 10.
11. F. Bakan, *Materials*, **2019**, 12, 354.
12. D. Madhu; Y. C. Sharma, *Resour. Effic. Technol.* **2017**, 3, 144-157.
13. M. Ermrich; F. Peters, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2006**, 37, 526 - 529.
14. P. N. Aza; C. Santos; A. Pazo; S. Aza; R. Cuscó; L. Artús, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 912-915.
15. N. Zotov; H. Schlenz; B. Brendebach; H. Modrow; J. Hormesa; F. Reinauer; R. Glaum; A. Kirfel; C. Paulmann, *Z. Naturforschung A*, **2003**, 58, 419-428.
16. X. Lu; Y. Yuanyu; F. Zhiqiang; L. Yunfei; S., Jiacheng; M. Daichuan; L. Suilin; L. Daibing, *RSC Adv.* **2019**, 9, 781-789.
17. N.A. Alhebshi; N. Salah; H. Hussain; Y.N. Salah; J. Yin, *Nanomaterials*, **2022**, 12, 122.
18. R. Hang; G. van Straaten; V. Palma; G. Zafeiropoulos; M.C.M. van de Sanden; W.M.M. Kessels; M. N. Tsampas; M. Creatore, *ACS Catal.* **2021**, 5, 2774-2785.
19. K.C. Das; B. Das; S.S Dhar, *Water Air Soil Pollut.* **2020**, 231, 43.