

Avaliação de MOF MIL-101(Fe) como catalisador heterogêneo nos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados à degradação do corante Reactive Black 5

Maria E. A. D. Mota^{1*}, Vithor G. F. M. Oliveira¹, César F. Piscoya¹, Jhonatan D.M. Oliveira¹, Erica J.M. Dantas¹, Fauston F. Silva³, Santiago Arias¹, Alan G. Câmara¹, Fabrício Motteran², José G. A. Pacheco¹

¹ Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (i-LITPEG), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Da arquitetura S/N, Recife, Pernambuco, Brasil.

² Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Da arquitetura S/N, Recife, Pernambuco, Brasil.

³ Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba

*eduarda.alvesm@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - As estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm se destacado catalisadores promissores em aplicações ambientais devido à elevada porosidade e área superficial e versatilidade estrutural. Neste estudo, a MOF MIL-101(Fe) foi sintetizada pelo método solvotermal e avaliada quanto ao seu desempenho na degradação do corante azo Reactive Black 5 (RB5), um poluente recalcitrante amplamente presente em efluentes têxteis. A caracterização do material, realizada por DRX, FTIR, TGA, área superficial e MEV/EDS, confirmou a formação da estrutura cristalina desejada, com comportamento térmico característico, área superficial específica de 222 m² g⁻¹ e morfologia octaédrica bem definida. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reator batelada com 300 mL de solução de RB5 (50 mg L⁻¹), utilizando MIL-101(Fe) a 0,5 g L⁻¹ e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em duas concentrações (6 mM e 12 mM). A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada policromática com emissão nas faixas UVA–UVB e visível, simulando a luz solar. Na melhor condição testada (12 mM de H₂O₂), o processo Fenton promoveu cerca de 97% de degradação do corante em aproximadamente 210 minutos. A adição de luz ao sistema (processo foto-Fenton) reduziu significativamente o tempo necessário para a descoloração completa, alcançando remoção total em apenas 60 minutos. Esses resultados evidenciam o elevado potencial do MIL-101(Fe) como catalisador heterogêneo em tecnologias avançadas de tratamento de efluentes, configurando uma alternativa eficiente para a remoção de compostos orgânicos persistentes em meio aquoso.

Palavras-chave: Corantes têxteis, materiais porosos, Fenton heterogêneo, processos oxidativos avançados

ABSTRACT - Metal-organic frameworks (MOFs) have emerged as promising catalysts in environmental applications due to their high porosity, large surface area, and structural versatility. In this study, the MIL-101(Fe) MOF was synthesized via the solvothermal method and evaluated for its performance in the degradation of the azo dye Reactive Black 5 (RB5), a recalcitrant pollutant commonly found in textile effluents. The material was characterized by XRD, FTIR, TGA, BET surface area analysis, and SEM/EDS, confirming the formation of the desired crystalline structure, with characteristic thermal behavior, a specific surface area of 222 m² g⁻¹, and a well-defined octahedral morphology. Catalytic tests were conducted in a batch reactor containing 300 mL of RB5 solution (50 mg L⁻¹), using MIL-101(Fe) at 0.5 g L⁻¹ and hydrogen peroxide (H₂O₂) at two concentrations (6 mM and 12 mM). The radiation source employed was a polychromatic lamp emitting in the UVA–UVB and visible regions, simulating sunlight. Under the best tested condition (12 mM H₂O₂), the Fenton process achieved approximately 97% dye degradation in about 210 minutes. The addition of light to the system (photo-Fenton process) significantly reduced the time required for complete decolorization, reaching total removal in just 60 minutes. These results highlight the high potential of MIL-101(Fe) as a heterogeneous catalyst in advanced wastewater treatment technologies, representing an efficient alternative for the removal of persistent organic compounds in aqueous media.

Keywords: Textile dyes, porous materials, heterogeneous Fenton, advanced oxidation processes

Introdução

As estruturas metal-orgânicas (do inglês *Metal–Organic Frameworks*, MOFs) são materiais cristalinos e altamente

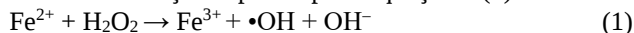
porosos formados pela coordenação entre clusters metálicos e ligantes orgânicos, resultando em redes tridimensionais organizadas que criam estruturas abertas com alta

porosidade (1-2). A ampla variedade de combinações possíveis entre unidades metálicas e ligantes orgânicos permite o ajuste preciso das propriedades físico-químicas desses materiais, tornando-os materiais versáteis para aplicações catalíticas. Em 2013, a IUPAC definiu os MOFs como “redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais vazios”, reforçando seu caráter poroso e estruturado (3-4).

Os Materiais do Instituto Lavoisier, conhecidos como MILs, um tipo específico de MOFs, têm chamado atenção devido à sua notável resistência, grande número de poros e flexibilidade em termos de estrutura. Entre os MILs mais investigados, destacam-se o MIL-53, MIL-88, MIL-100 e MIL-101, cujas características podem ser moldadas dependendo do metal no centro e do tipo de conector orgânico. O MIL-101(Fe), em particular, tem se revelado interessante em usos ambientais, como em processos de oxidação avançada (POAs), por causa da presença de íons Fe^{3+} que são ativos em reações como a de Fenton. Sua forma porosa e estrutura bem definida auxiliam na passagem de reagentes e na recuperação do catalisador, fazendo dele uma opção eficiente e ecologicamente correta para limpar águas poluídas persistentes.

Nesse contexto, os POAs têm emergido como alternativas eficazes para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos recalcitrantes. Esses processos se baseiam na geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), com destaque para o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui elevado potencial padrão de redução ($E^0 = 2,8 \text{ V}$). Essa característica não apenas permite a degradação de poluentes orgânicos, mas sua mineralização, convertendo-os em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (5). Dentre os principais POAs aplicados à descontaminação ambiental, destacam-se a ozonização, a fotoeletrocatalise, a fotocatalise heterogênea e os processos UV associados a oxidantes. Destacam-se, em especial, as reações Fenton e foto-Fenton, reconhecidas pelo seu desempenho comprovado na degradação de poluentes presentes em efluentes têxteis (6).

O processo Fenton clássico envolve a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), resultando na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), conforme a reação expressa pela Equação 1 (6):



Já a reação foto-Fenton consiste na adição da irradiação UV ao processo Fenton convencional, promovendo a fotoredução dos íons férricos (Fe^{3+}) a ferrosos. Esse mecanismo regenera o agente catalítico, intensificando o ciclo de geração dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e aumentando significativamente a eficiência do processo. É importante destacar que a reação de formação dos radicais hidroxila a partir do Fe^{3+} também é possível, entretanto, a cinética de geração é muito menor quando comparada a geração a partir do Fe^{2+} . A fotoredução do Fe^{3+} ocorre segundo a Equação

(2):



O MIL-101(Fe) pode ser utilizado como catalisador heterogêneo no processo Fenton/foto-Fenton, atuando de forma sinérgica devido à sua estrutura que combina centros ativos de ferro com alta área superficial e capacidade de adsorção de poluentes e reagentes. A utilização dessa MOF torna o processo mais sustentável, uma vez que sua natureza heterogênea permite a recuperação e reutilização do catalisador, em contraste com o processo Fenton convencional, de natureza homogênea, no qual a recuperação do ferro solúvel é mais complexa e gera resíduos secundários.

Os íons Fe^{3+} presentes no MOF participam do ciclo redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, essencial para a geração contínua de radicais hidroxila. Sob irradiação luminosa, o MIL-101(Fe) também pode ser fotoativado, promovendo a transição eletrônica do HOMO para o LUMO e gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Os elétrons fotogerados (e^-) podem reduzir O_2 adsorvido, formando radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), enquanto as lacunas (h^+) podem oxidar moléculas de água ou íons hidroxila, contribuindo para a formação adicional de $\bullet\text{OH}$ (7). Assim, o MIL-101(Fe) atua simultaneamente como catalisador heterogêneo no processo Fenton e como fotocatalisador no processo foto-Fenton, ampliando a eficiência na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes.

O descarte de efluentes têxteis em corpos d'água representa uma das principais fontes de poluição industrial, resultando em alterações visuais e prejuízos ecológicos. A elevada demanda química e bioquímica de oxigênio desses efluentes compromete a fotossíntese de organismos aquáticos, afetando a biodiversidade e o equilíbrio dos ecossistemas (8). Além disso, a elevada estabilidade dos corantes azo frente à radiação, variações térmicas e biodegradação convencional dificulta sua remoção em estações de tratamento de efluentes (ETEs). Esses compostos são frequentemente associados a potenciais efeitos carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos, sendo que seus impactos ambientais e riscos à saúde humana ainda não completamente compreendidos, em razão da grande diversidade estrutural que esses corantes podem apresentar (9, 10).

Este trabalho tem como objetivo a síntese do MOF MIL-101(Fe) por meio do método solvotermal, sua caracterização físico-química e a avaliação de seu desempenho como catalisador heterogêneo nos processos Fenton e foto-Fenton aplicados à degradação do corante azo Reactive Black 5 (RB5).

Experimental

Síntese da MOF MIL-101(Fe)

A MOF MIL-101(Fe) foi preparada por meio de uma síntese solvotérmica adaptada do procedimento descrito anteriormente (11), conforme ilustrado na Figura 1. Para a síntese, 2 mmol de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, >98%) e 1 mmol de ácido tereftálico (H_2BDC , Sigma-Aldrich, >98%) foram dissolvidos em 10 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, >98%). A mistura foi submetida a sonicação por 30 minutos em temperatura ambiente (frequência de 40 kHz) para garantir a homogeneização completa dos reagentes. Em seguida, a solução foi transferida para um reator de Teflon acondicionado em sistema de aço inoxidável e submetida a aquecimento em estufa a 120 °C por 24 horas. Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, o sólido obtido foi lavado três vezes com DMF e etanol, com o objetivo de remover resíduos de solvente e reagentes não consumidos. Por fim, o material foi seco a 60 °C por 24 horas, resultando em um pó alaranjado característico da MIL-101(Fe).

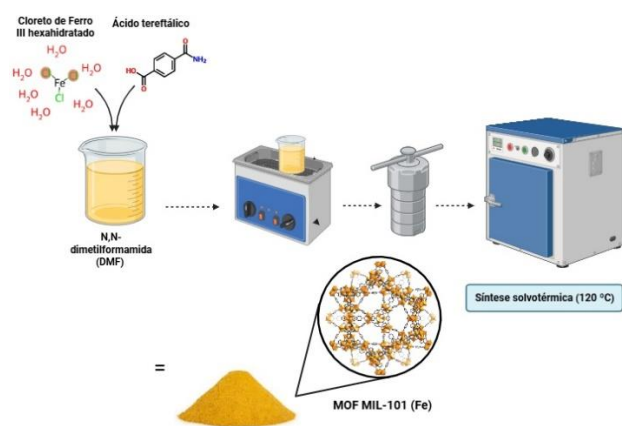


Figura 1. Esquema simplificado do procedimento da síntese solvotérmica da MIL-101(Fe).

Difração de Raios X (DRX)

A avaliação da estrutura cristalina da MOF MIL-101(Fe) foi realizada via análise de difração de raios X em difratômetro RIGAKU smartlab SE, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda 1,5406 Å, variação angular de 3 a 30°, incremento de 0,02°, velocidade de 2°min⁻¹, tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes na estrutura da MIL-101(Fe) foram identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), empregando um espectrômetro Spectrum 3 (PerkinElmer). As análises foram realizadas no modo transmitância, com aquisição de 30 varreduras por espectro, na faixa espectral de 4000 a 500 cm⁻¹.

Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica da MIL-101(Fe) foi realizada em um analisador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter. As medidas foram conduzidas na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo contínuo de ar sintético (50 mL min⁻¹).

Análise de área superfície específica

A determinação da área superficial específica da MIL-101(Fe) foi realizada por meio de análise de adsorção/dessorção de nitrogênio em um equipamento ASAP 2020 PLUS (Micromeritics). A amostra foi previamente tratada *in situ* sob vácuo; o cálculo da área superficial foi efetuado utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A morfologia e composição elementar das amostras foram analisadas por MEV/EDS em um microscópio Tescan MIRA3 com emissão de campo (FEG), operando a 5 kV. As amostras foram fixadas em stubs com fita de carbono e metalizadas com ouro (~10 nm) sob vácuo em equipamento BAL-TEC SCD 050. A análise elementar foi realizada com o módulo EDS acoplado.

Experimento de degradação catalítica de Reactive Black 5 (RB5)

Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator batelada com 300 mL de solução de RB5 (50 mg L⁻¹), contendo MIL-101(Fe) (equivalente a 0,5 g L⁻¹) e peróxido de hidrogênio (6 e 12 mM). Nos ensaios fotocatalíticos, utilizou-se uma lâmpada policromática (Osram Sunlight, 300 W), com emissão nas faixas UVA–UVB e visível. A irradiância equivalente a UVA–UVB foi ajustada para 4,6 mW cm⁻² e as amostras permaneceram 30 minutos no escuro para equilíbrio de adsorção, seguidos de 210 minutos sob irradiação, à temperatura ambiente e agitação em torno de 40 rpm. Alíquotas de 5 mL foram coletadas em diferentes tempos reacionais (0, 15, 45, 60, 120, 180 e 210 minutos), e filtradas a vácuo (membranas Millipore, 0,45 µm) e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Agilent Cary 100) para monitoramento da concentração do corante. Os processos de remoção de cor estudados foram: fotólise (apenas luz); adsorção (apenas catalisador, sem luz); fotocatalise heterogênea (apenas catalisador e luz); Fenton (catalisador, e H_2O_2 , sem luz) e foto-Fenton (catalisador, H_2O_2 e luz).

Resultados e Discussão

Difração de Raios X

A estrutura cristalina da MIL-101(Fe) foi avaliada por difração de raios X, conforme mostrado na Figura 3, que compara o difratograma obtido com o padrão cristalográfico CCDC 605510 do MIL-101.

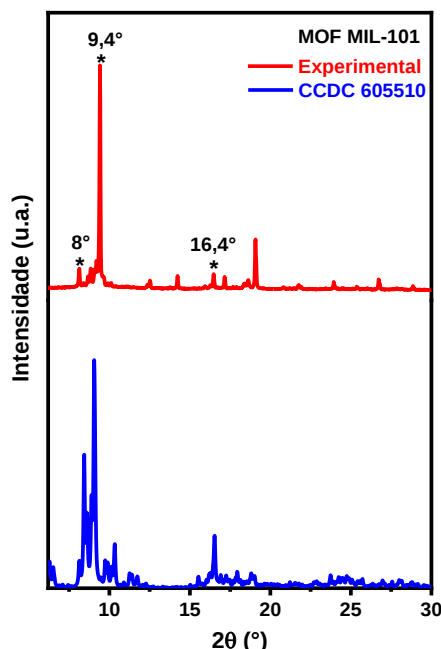


Figura 2. Difratograma de Raios X da MOF MIL-101.

As reflexões observadas em $2\theta = 8,0^\circ$, $9,04^\circ$ e $16,4^\circ$ são características de MIL-101 (Cr), isoestrutural ao material sintetizado. Como não há padrão gratuito para o MIL-101(Fe), foi utilizado o padrão de sua isoestrutura.

Picos adicionais em $2\theta = 12,3^\circ$, $14,3^\circ$ e $19,1^\circ$ sugerem a presença de impurezas, possivelmente associadas a resíduos do ligante H_2BDC não reagido. Esses resultados estão em concordância com estudos prévios de síntese solvotermal da MIL-101(Fe) (12, 13, 14).

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A presença dos grupos funcionais característicos da MIL-101(Fe) foi confirmada por espectroscopia FTIR, conforme mostra a Figura 3.

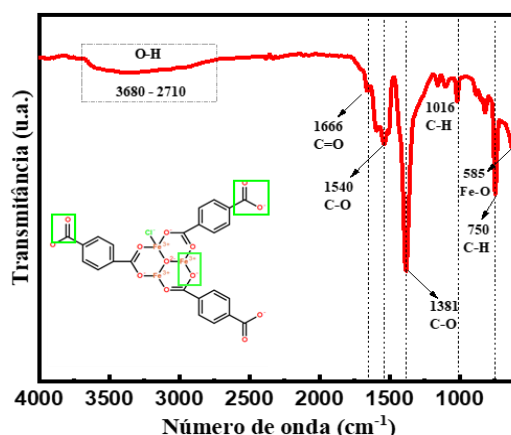


Figura 3. Espectro obtido pela análise de FTIR da MIL-101(Fe).

Observa-se pela análise da Figura 3, uma banda larga entre 2900 e 3660 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento O-H. A banda em 1680 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=O dos grupos carboxílicos dos ligantes de H_2BDC , também está presente. Bandas em 1602, 1394 e 760 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de C-O, C-O (possivelmente simétrica e assimétrica) e C-H, respectivamente. A banda em 573 cm^{-1} indica a presença da ligação Fe-O, evidenciando a coordenação entre os íons Fe^{3+} e os ligantes orgânicos (19).

Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

O comportamento térmico da MIL-101(Fe) foi estudado conforme apresentado na Figura 4.

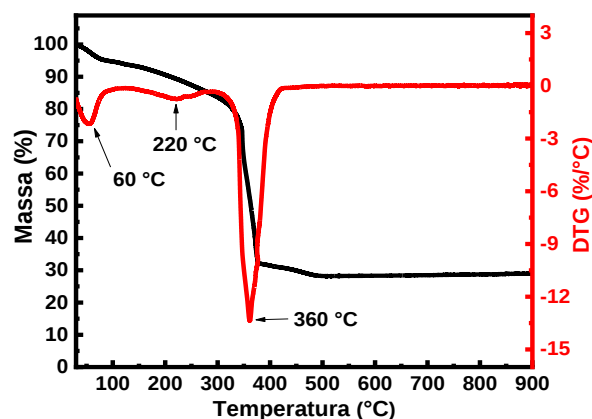


Figura 4. Curvas de TGA e DTG em ar da MOF MIL101(Fe).

A curva termogravimétrica da MIL-101(Fe) (Figura 4) revelou três principais etapas de perda de massa. A primeira, observada abaixo de 100 °C, com pico máximo em 60 °C na curva DTG, está associada à liberação de solventes voláteis remanescentes das etapas de lavagem do material. A segunda etapa, de menor expressividade, em torno de 216 °C corresponde a remoção de moléculas de solvente fortemente ligadas, como o DMF coordenado aos centros metálicos, além de possíveis ligantes aprisionados nos poros da estrutura. A terceira etapa, mais expressiva, ocorre entre 300 e 450 °C, com máximo em 360 °C, indicando uma perda de aproximadamente 44%, atribuída à decomposição do ligante orgânico e ao colapso da estrutura do MOF. A massa residual final, em torno de 31,3%, sugere a formação de espécies termostáveis, possivelmente óxidos de ferro.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura He *et al.* (15) observaram a degradação total da estrutura do MIL-101(Fe) e de seu compósito com TiO₂ por volta de 350 °C. De forma comparável, já foi reportado por D. Villarroel-Rocha *et al.* (16) a decomposição completa da estrutura da MIL-101(Fe) a 383 °C.

Análise de Área de Superfície Específica

O valor da área superficial específica, obtido a partir dos resultados da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, foi de 222 m² g⁻¹ para o material sintetizado. Esse valor está em consonância com dados reportados na literatura para o MIL-101(Fe) obtido por síntese solvotérmica. Zhou *et al.* (17) relataram uma área BET de 225,7 m² g⁻¹, enquanto Moazeni *et al.* (18) obtiveram valor semelhante, de 231 m² g⁻¹, confirmando a compatibilidade dos resultados obtidos neste estudo com os referenciais existentes.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A análise morfológica por MEV, apresentada na Figura 5, revelou que a MIL-101(Fe) sintetizada apresenta partículas com estrutura predominantemente octaédrica, de superfície porosa e tamanhos variados de diâmetros médios de 400–800 nm, estando de acordo com a literatura (17, 19). A aparência porosa indica a síntese bem sucedida da MOF proposta.

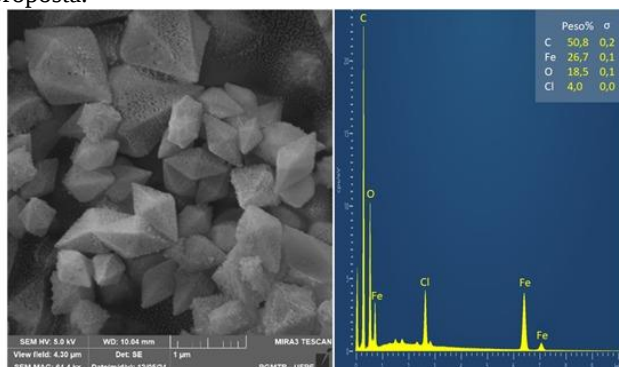


Figura 5. Micrografia e Espectro de Energia Dispersiva do MIL-101(Fe) obtido.

A composição elementar, determinada por EDS, indicou teores de 50,8% de C, 26,7% de Fe, 18,5% de O e 4% de Cl. Resultado semelhante foi reportado anteriormente por Zhou *et al.* (17) onde foi observado morfologia octaédrica para o MIL-101(Fe), com composição de 43,2% de C, 26,6% de Fe e 30,2% de O, porém, sem a detecção de Cl em sua estrutura.

Experimento de degradação catalítica de Reactive Black 5 (RB5).

A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios de degradação do corante RB5 obtidos para as diferentes condições avaliadas.

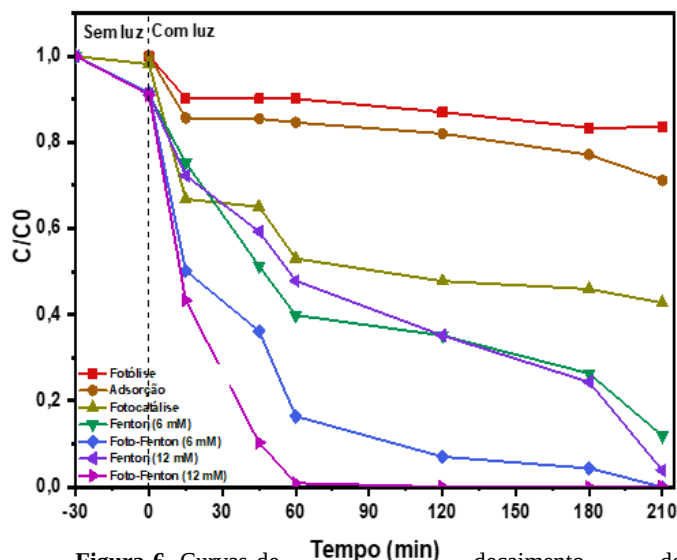


Figura 6. Curvas de decaimento do corante RB5 (50 mg·L⁻¹, 300 mL) por diferentes processos oxidativos ao longo do tempo de reação.

A fotólise direta e a adsorção isoladas apresentaram baixas eficiências na remoção do corante, alcançando apenas 16,4% e 25,9% de degradação após 210 minutos, respectivamente. Por outro lado, o uso do MIL-101(Fe) como catalisador em reações de fotocatalise heterogênea resultou em uma remoção significativamente maior, atingindo 55,4% no mesmo intervalo de tempo.

A introdução de peróxido de hidrogênio (6 mM) no sistema catalítico potencializou a reação do tipo Fenton, elevando a eficiência de remoção para 79,1%. Quando esse sistema foi combinado com radiação luminosa (processo foto-Fenton), a remoção aumentou ainda mais, atingindo 96% ao final do tempo de reação.

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio para 12 mM intensificou a geração de radicais hidroxila (•OH), o que resultou em uma maior eficiência do processo Fenton, com 87,2% de remoção. A combinação do

catalisador MIL-101(Fe), peróxido de hidrogênio (12 mM) e luz (foto-Fenton) levou à degradação completa do corante em apenas 60 minutos, e esta foi a condição mais eficiente observada neste estudo.

O incremento da eficiência com o aumento da concentração de H_2O_2 pode ser atribuído à maior disponibilidade de moléculas do oxidante, que, na presença de íons ferro, são ativadas para gerar um número mais elevado de radicais $\bullet\text{OH}$, os principais agentes oxidantes responsáveis pela degradação do corante. Além disso, os processos assistidos por luz, como a fotocatalise e o foto-Fenton, apresentaram desempenho superior provavelmente devido à fotorredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que favorece a regeneração contínua do ferro na forma ativa (Fe^{2+}) e, consequentemente, sustenta a produção de radicais ao longo da reação.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram de forma clara o potencial do MIL-101(Fe) como catalisador heterogêneo nos processos Fenton e foto-Fenton, promovendo a completa degradação do corante azo Reactive Black 5 em curto intervalo de tempo, em comparação aos demais processos avaliados (fotólise, adsorção e fotocatalise heterogênea). A caracterização detalhada do material confirmou a formação da estrutura desejada, com propriedades estruturais e morfológicas favoráveis à sua aplicação ambiental. Nesse contexto, o uso de MOFs como o MIL-101(Fe) se apresenta como uma estratégia promissora e alinhada aos princípios da sustentabilidade, especialmente por possibilitar o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes energeticamente viáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, FACEPE (Processo IBPG-0444-3.13/23), e à Reitoria de Pós-Graduação da Universidade Federal de Pernambuco pelo fomento da pesquisa; e ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do i-LITPEG pela infraestrutura.

Referências

1. S. Chuhadiya; D. Suthar; S.L. Patel; M.S. Dhaka, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 446, 214115.
2. A. Dutta; Y. Pan; J.-Q. Liu; A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 445, 214074.
3. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85(8), 1715–1724.
4. H.G. Palhares, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2023.
5. Araújo, K. S. D., Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A. C., Malpass, G. R. P., *ev. Ambient. Água*, **2016**, 11, 387–401.
6. M.P. Rayaroth, M. Marchel, G. Boczkaj, *Sci. Total Environ.* **2023**, 857, 159043.
7. Tahir, M., Ajiwokewu, B., Bankole, A. A., Ismail, O., Al-Amodi, H., Kumar, N., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(2), 109408.
8. Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., ... Sun, J., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2022**, 231, 113160.
9. E. Brillias; R. Oliver, *Chemosphere.* **2024**, 341, 141766.
10. Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., ... Taherzadeh, M. J., *Bioengineered*, **2021**, 12(1), 70–87.
11. X. Li, W. Guo, Z. Liu, R. Wang, H. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 369, 130–136.
12. S. Edebali, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2023**, 18, 100496.
13. A.S. Eltaweil, E.M. Abd El-Monaem, A.M. Omer, R.E. Khalifa, M.M. Abd El-Latif, G.M. El-Subruiti, *Desalination Water Treat.*, **2020**, 189, 395–407.
14. K. Li, D. Sun, H. Wu, D. Chen, P. Lu, J. Taiwan *Inst. Chem. Eng.*, **2025**, 168, 105951.
15. L. He, Y. Zhang, Y. Zheng, Q. Jia, S. Shan, Y. Dong, *Journal of Porous Materials*, **2019**, 26, 1839–1850.
16. D. Villarroel-Rocha, C. García-Carvajal, S. Amaya-Roncancio, J. Villarroel-Rocha, D. A. Torres-Ceron, E. Restrepo-Parra, K. Sapag, *Sci. Rep.*, **2024**, 14, 29622.
17. Z. Zhou, Y. Ji, Y. Wang, M. Liu, Y. Xu, R. Liu, C. Zou, *Water, Air, and Soil Pollution*, **2024**, 235(5), 285.
18. M. Moazeni, S. M. Hashemian, M. Sillanpää, A. Ebrahimi, K.-H. Kim, *Journal of Environmental Management*, **2022**, 303, 113897.
19. A. Franco, S. R. Balestra, S. Hamad, C. Carrillo-Carrión, *Appl. Mater. Today*, **2024**, 39, 102266.
20. Li, K., Sun, D., Wu, H., Chen, D., & Lu, P., *Journal of the Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2025**, 168, 105951.
21. C. Gao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, Y. Zhang, J. Catal., **2017**, 356, 125–132.
22. Pangestu, A., Lestari, W. W., Wibowo, F. R., & Larasati, L., *Journal Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2022**, 32(5), 1828–1839.
23. Wang, X., Xu, M., Fan, W., Sun, D., *Chin. J. Chem.*, **2023**, 41(24), 3772–3791.