

Determinação de Ácidos Orgânicos formados no Processo de Degradação Fotocatalítica da Norfloxacin com Vanadato de Bismuto (BiVO_4) e Dióxido de Tungstênio (WO_3)

Maria Jessica Lima Barbosa^{1*}, Maciel Trajano Santana, Alessandra Raiany de Oliveira¹, Luciele Teodoro da Silva¹, Maria Eduarda Araújo Vieira¹, Keurison Figueredo Magalhães¹, Suely Souza Leal de Castro¹.

¹Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica - LEQA, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró (RN), 59.610-210, Brasil.

E-mail: jessicalima1318@gmail.com*

Resumo/Abstract

RESUMO - A fotocatalise heterogênea com semicondutores tem se destacado no tratamento de contaminantes emergentes em águas. Este estudo comparou a degradação da norfloxacin pelos semicondutores BiVO_4 e WO_3 , com monitoramento via cromatografia de íons. Avaliaram-se a eficiência dos catalisadores e os subprodutos formados. Os resultados mostraram rotas reacionais distintas, influenciadas pela estrutura eletrônica de cada material. A cromatografia permitiu rastrear com precisão os intermediários e o grau de mineralização. Os achados reforçam o potencial da fotocatalise na remediação de poluentes recalcitrantes, contribuindo para soluções ambientais mais eficazes e sustentáveis.

Palavras-chave: norfloxacin, degradação catalítica, vanadato de Bismuto; óxido de tungstênio, cromatografia de íons.

ABSTRACT - Heterogeneous photocatalysis with semiconductors has become an important treatment for emerging contaminants in water. This study compared the degradation of norfloxacin by the semiconductors BiVO_4 and WO_3 , with monitoring via ion chromatography. The efficiency of the catalysts and the by-products formed were evaluated. The results showed different reaction routes, influenced by the electronic structure of each material. Chromatography made it possible to accurately trace the intermediates and the degree of mineralisation. The findings reinforce the potential of photocatalysis in the remediation of recalcitrant pollutants, contributing to more effective and sustainable environmental solutions.

Keywords: norfloxacin, catalytic degradation, bismuth vanadate; tungsten oxide, ion chromatography

Introdução

A crescente presença de antibióticos em ambientes aquáticos tem se tornado uma preocupação global (1). A poluição hídrica por fármacos tem causado preocupação quanto aos seus efeitos sobre a saúde pública (2) devido ao seu potencial de provocar efeitos toxicológicos (3) e contribuir para o desenvolvimento de resistência microbiana (4). Dentre esses compostos, a norfloxacin (NOR), um antibiótico da classe das fluoroquinolonas, destaca-se por sua elevada persistência, baixa biodegradabilidade e capacidade de se acumular em corpos hídricos, tornando-se um contaminante emergente de difícil remoção por métodos convencionais (1, 5).

O dióxido de tungstênio (WO_3) é um semicondutor do tipo n, com coloração amarelada e *band gap* relativamente estreito, variando entre E_{gap} 2,6 e 3,5 eV. Essa característica permite uma absorção eficiente da luz na região visível do espectro eletromagnético, conferindo ao WO_3 vantagens importantes em comparação a outros semicondutores,

especialmente em aplicações voltadas à fotoconversão solar e à degradação de contaminantes orgânicos (12).

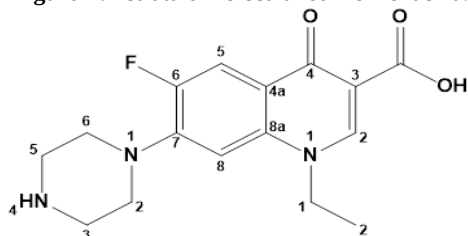
Portanto, as tecnologias de monitoramento ambiental têm ganhado destaque nos estudos científicos por oferecerem maior eficiência, seletividade e menor tempo de resposta na detecção de contaminantes poluentes emergentes (CPE) (6). Dito isso, entre as técnicas analíticas disponíveis, os métodos cromatográficos se destacam por sua ampla aplicabilidade e elevado poder de separação, identificação e quantificação de espécies orgânicas e inorgânicas, especificamente a cromatografia de íons (CI) (9, 10). Os ácidos graxos de cadeia longa possuem aplicações industriais mais amplas e, geralmente, sua produção é mais complexa quando comparada à dos ácidos de cadeia curta. Como resultado, o maior valor agregado desses compostos tende a aumentar com o crescimento do número de átomos de carbono na molécula (9). Nesta perspectiva, este trabalho visa avaliar e analisar a formação de subprodutos de maior valor agregado por meio da cromatografia de íons durante a

¹ Universidade Federal de Santa Catarina (PPGECT/UFSC), Florianópolis (SC), 88035-972, Brasil; e-mail: macyellsantana@gmail.com

degradação fotocatalítica da NOR, utilizando os semicondutores BiVO_4 e WO_3 .

A presença crescente de antibióticos, como a NOR (Ver Figura 1), em ambientes aquáticos suscita preocupação devido à sua persistência e à potencial seleção de microrganismos resistentes, o que compromete a eficácia terapêutica e os ecossistemas aquáticos (3). A introdução de certos átomos na estrutura de um composto pode alterar suas propriedades e ampliar sua eficácia. No caso das fluoroquinolonas (FQ), a adição de átomos de flúor aumenta a afinidade da molécula por ambientes lipídicos, facilitando sua entrada nas células. Isso eleva sua atividade biológica e amplia seu espectro de ação contra microrganismos (16).

Figura 1. Estrutura molecular da Norfloxacin.



Fonte: Acervo pessoal, elaborado pelos(as) autores(as).

Os POAs, como a fotocatalise heterogênea, vêm se destacando pela capacidade de mineralizar compostos farmacêuticos recalcitrantes (8), destacam-se pela geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um agente altamente reativo que mineraliza poluentes orgânicos e elimina microrganismos patogênicos sem seletividade (17). Essa abordagem permite a degradação eficiente de uma ampla gama de contaminantes, como fármacos, corantes e pesticidas, convertendo-os em CO_2 , H_2O e íons orgânicos e inorgânicos (17). Dessa forma, o monitoramento e a quantificação dos subprodutos gerados de maior valor agregado durante a degradação da NOR por fotocatalise requer métodos sensíveis e seletivos, como a cromatografia de íons (CI), capazes de oferecer rastreabilidade e confiabilidade analítica (14).

A técnica possui uma alta sensibilidade, reduzido tempo de análise, baixo volume de amostra requerido e a capacidade de detectar múltiplos compostos simultaneamente (15), tornando-se uma ferramenta indispensável na análise comparativa da atividade (foto)catalítica desses materiais no processo de (foto)degradação, possibilitando a determinação simultânea de ácidos orgânicos via CI que determinaram e quantificaram ácidos e ânions em efluentes provenientes de indústrias cervejeiras (18, 19).

Nesse contexto, semicondutores como o dióxido de tungstênio (WO_3) e o vanadato de bismuto (BiVO_4) têm se destacado como catalisadores promissores na degradação fotocatalítica de compostos como a norfloxacin (NOR),

devido à sua estabilidade fotoquímica, sensibilidade à radiação visível e propriedades estruturais adequadas (20). Ambos apresentam boa estabilidade química e capacidade de absorção na região do visível; no entanto, o BiVO_4 possui um band gap mais estreito ($\sim 2,4$ eV), o que permite melhor aproveitamento da luz solar em comparação ao WO_3 , cujo band gap varia entre 2,6 e 3,5 eV (9, 20). Essa característica confere ao BiVO_4 maior eficiência na ativação por luz visível, favorecendo uma degradação mais completa e seletiva dos poluentes (10, 11). Além disso, o BiVO_4 combina boa estabilidade química, baixa toxicidade e elevada eficiência na separação de cargas fotoinduzidas, o que favorece processos com maior grau de mineralização (20, 21). Por outro lado, o WO_3 , embora menos eficiente na absorção da luz visível, destaca-se por sua robustez frente à radiação e pela possibilidade de integração com outros semicondutores, como o TiO_2 , formando sistemas que apresentam efeito sinérgico na geração de espécies reativas (12, 20).

Com tal abordagem, é possível não apenas acompanhar a formação de subprodutos intermediários, mas também inferir sobre a extensão da mineralização promovida por cada catalisador, como: avaliar a formação de subprodutos intermediários ao longo do processo de degradação catalítica; monitorar qualitativa e quantitativamente os ácidos orgânicos de maior valor agregado gerados durante os ensaios; comparar a atuação de diferentes catalisadores quanto à conversão de poluentes em produtos de interesse ambiental e/ou industrial; e por fim identificar condições experimentais que favoreçam a produção seletiva de compostos com potencial maior valor agregado.

Materiais e Métodos

As análises foram feitas utilizando reagentes químicos de grau de pureza analítica e água *Mili-Q* para preparo das soluções de elevada pureza ($\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Os materiais BiVO_4 e WO_3 , foram sintetizados no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), seguindo a metodologia proposta por *Yuanyuan et al.*, 2016 (22), enquanto o WO_3 como apontado por *Selvarajan et al.*, 2017 (20).

Foi preparada uma solução de NOR a 20ppm em água ultrapura, totalizando 1L. Para os ensaios fotocatalíticos, utilizou-se 1000ppm de catalisador, respectivamente do WO_3 e BiVO_4 . Com o pH ajustado para 6,45. A reação foi conduzida em um reator encamisado, equipado com lâmpada de mercúrio de 80 W, sistema de resfriamento e agitação magnética contínua. Após a adição do catalisador à solução de NOR, o sistema permaneceu sob agitação no escuro por 30 min (Adsorção). Somente após esse período o reator foi exposto à radiação, sendo esse momento considerado o tempo zero da reação. Durante a (foto)degradação, foram coletadas amostras de 5mL em tempos definidos, por X horas, sendo as alíquotas

centrifugadas e filtradas para as análises físico-química, pH, condutividade, temperatura bem como monitoramento pelo UV-vis.

Para a determinação dos ácidos orgânicos presentes nas amostras, utilizou-se um cromatógrafo de íons modelo 850 Professional da Metrohm, equipado com detector de condutividade. A separação dos analitos foi realizada em uma coluna específica para ácidos orgânicos da (Metrosep Organic Acids - 250/7.8, Metrohm), com 250 mm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro interno, mantida à temperatura constante de 60 °C durante as análises.

Os parâmetros operacionais foram previamente otimizados. Assim, foi utilizado para a fase móvel ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,5 mmol L^{-1} ; regenerante de cloreto de lítio (LiCl) a 20 mmol L^{-1} ; pressão de operação de 7,0 MPa; vazão do eluente de 0,5 mL min^{-1} ; modo de eluição isocrático; volume de injeção de 20 μL ; e faixa de detecção de 0 a 15.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para maior sensibilidade e estabilidade da linha de base, utilizou-se um supressor químico (Metrohm Suppressor Module - MSM) em conjunto com um supressor de CO_2 (Metrohm CO_2 Suppressor - MCS). As amostras foram previamente filtradas com filtro de nylon de 0,2 μm .

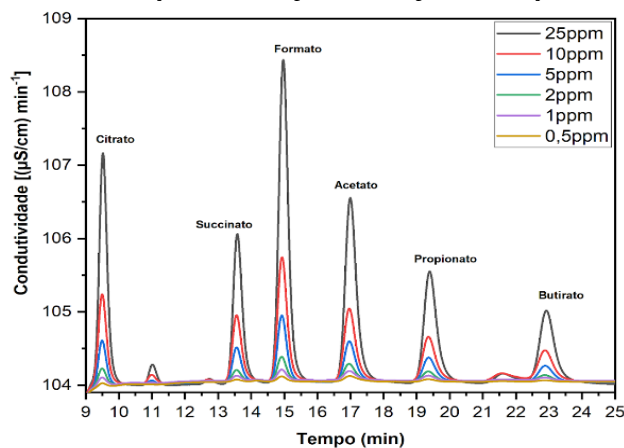
A quantificação dos ácidos orgânicos foi realizada por meio da área dos picos obtidos nos cromatogramas. Com isso, foram feitas curvas de calibração, utilizando soluções estoques de íons de ácidos orgânicos (acetato, formato, succinato, citrato, propionato e butirato – 1000 $\text{mg}/\text{L}^{-1} \pm 6 \text{ mg}/\text{L}^{-1}$ - SpecSol®). Para além, foram feitos padrões nas concentrações de 0,5 ppm, 1ppm, 2ppm, 5ppm, 10ppm e 25ppm respectivamente para cada componente para obter as curvas de calibrações. Foi utilizado uma solução de 20ppm de NOR, já para injeção no CI foi utilizado 6 mL da solução inicial e final para processo de monitoramento.

Resultados e Discussão

Entre as diversas técnicas analíticas empregadas na identificação e quantificação de espécies iônicas, a CI tem se destacado como uma abordagem robusta e amplamente consolidada. Fundamentada no uso de resinas trocadoras de íons associadas à detecção por condutividade, essa metodologia tem demonstrado alta eficiência em separar íons com precisão e sensibilidade, conforme evidenciado em investigações recentes (18, 19, 25). A análise cristalográfica do BiVO_4 revelou a presença exclusiva da fase monoclinica tipo *scheelita*, conforme o padrão JCPDS nº 14-0688 (23). Já o WO_3 sintetizado apresentou estrutura monoclinica bem definida (24), de acordo com a carta JCPDS nº 00-043-1035. Com isso, o BiVO_4 apresenta E_{gap} 2,35 eV e o WO_3 2,5 eV. Na determinação os ácidos orgânicos e seus respectivos de tempos de retenção (RT) (Ver Figura 2). Assim, foi possível separar e quantificar os ácidos orgânicos (citrato, succinato, formato,

acetato, propionato e butirato) por CI com detecção por condutividade.

Figura 2. Cromatogramas do mix de ácidos em diferentes concentrações e seus respectivos tempos de retenção.

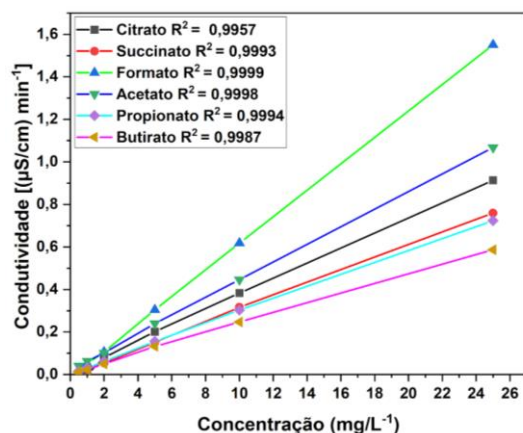


Fonte: Acervo pessoal, dados da pesquisa.

Observa-se que o aumento da concentração (0,5 a 25 ppm) resulta em picos mais altos, indicando boa sensibilidade e linearidade do método. Os compostos estão bem separados, demonstrando eficiência na separação. O RT permite identificar cada ácido, sendo o método adequado para análises quantitativas em diversas aplicações.

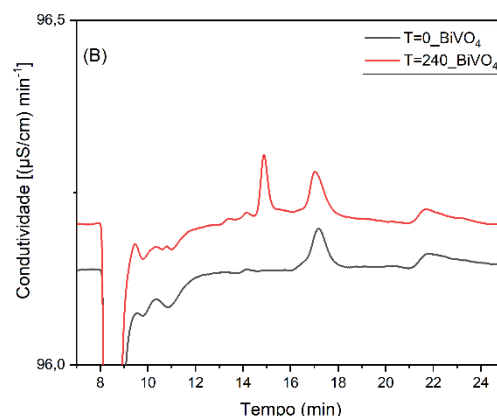
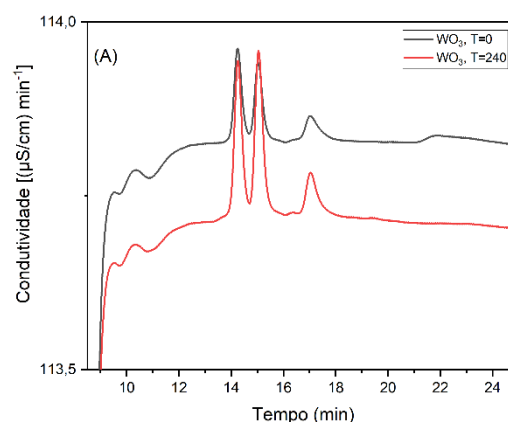
As curvas analíticas dos ácidos orgânicos, obtidas pela relação entre concentração (mg/L^{-1}) e área dos picos de condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}/\text{min}^{-1}$), foram obtidas como coeficiente de correlação R^2 ; *slope*, *intercepto* satisfatório, para cada componente (Ver Figura 3). Observa-se uma boa linearidade para todos os compostos, evidenciada pelo aumento proporcional da área em função da concentração, o que demonstra a confiabilidade e precisão do método cromatográfico utilizado. O formato apresentou maior sensibilidade, refletida na inclinação mais acentuada da reta, enquanto o butirato teve a menor resposta. Esses resultados indicam que o método é eficiente e sensível para a quantificação simultânea de diferentes ácidos orgânicos, adequado para aplicação em análises ambientais, biológicas ou industriais.

Figura 3. Curvas de calibração para cada componente, obtidas a partir da área do pico dos cromatogramas.



Fonte: Acervo pessoal, dados da pesquisa.

É possível observar os parâmetros das curvas de calibração geradas para os ácidos orgânicos, destacando-se o coeficiente de correlação (R^2), a inclinação (slope) e o intercepto, os quais apresentaram valores satisfatórios (Ver Figura 3). O cromatograma da NOR (Ver Figura 4), foi possível identificar uma variação da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) em função do em (min) para amostras de NOR submetidas à fotodegradação catalisada por dois semicondutores diferentes o WO_3 e BiVO_4 . Para o sistema com WO_3 , observa-se um leve aumento da condutividade, comparado com BiVO_4 . A diferença de condutividade entre os sistemas decorre da natureza dos subprodutos formados, em seus sítios passíveis de modificação da estrutura da NOR, o que atribuem características importantes ao composto. O WO_3 promove maior acúmulo de espécies iônicas condutivas, como ácidos carboxílicos, indicando degradação parcial. Já o BiVO_4 favorece a mineralização, reduzindo a presença de compostos eletroativos no meio.



Fonte: Acervo pessoal, dados da pesquisa.

Figura 4. A) Cromatogramas das amostras degradação fotocatalítica da NOR usando WO_3 e B) Cromatogramas das amostras degradação fotocatalítica da NOR usando BiVO_4

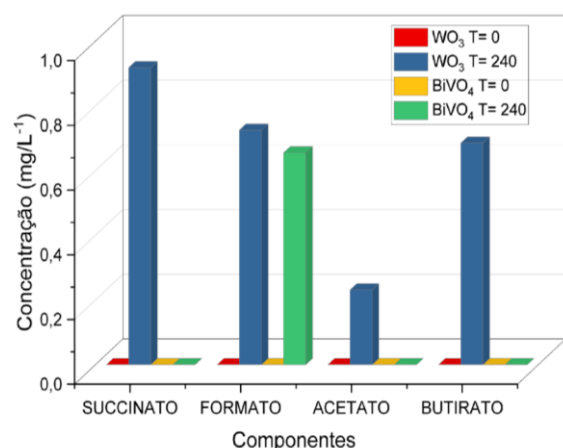
Os cromatogramas revelam comportamentos distintos entre os catalisadores. O WO_3 promove maior acúmulo de espécies iônicas, indicando degradação parcial da NOR com formação de subprodutos eletroativos. Já o BiVO_4 apresentou menor geração de intermediários detectáveis, o que pode estar relacionado a uma maior eficiência na mineralização. Esses dados reforçam a atuação diferenciada de cada catalisador na quebra da estrutura da NOR.

A compreensão dos produtos intermediários formados durante a fotodegradação da NOR é essencial para avaliar a eficiência e a segurança ambiental do processo. Os produtos formados geralmente apresentam grupos funcionais ácidos, como carboxilas. Tais subprodutos indicam uma degradação progressiva da molécula original. Os dados obtidos revelam diferenças marcantes no comportamento dos catalisadores BiVO_4 e WO_3 quanto à seletividade e à extensão da mineralização. A presença de ácidos orgânicos nas amostras antes da irradiação pode estar relacionada ao tempo de adsorção no escuro, durante o qual a NOR pode ter sofrido leve degradação pela interação com o catalisador e o oxigênio dissolvido. Além disso, não se descarta a

possibilidade de traços residuais nos reagentes ou no sistema analítico.

Comparando os fotocatalisadores BiVO_4 e WO_3 quanto à eficiência e seletividade na fotodegradação da NOR (Ver Figura 5), que é um antibiótico de ampla utilização cuja presença em ambientes aquáticos tem se mostrado recorrente e preocupante (1).

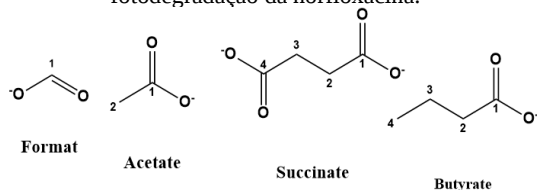
Figura 5. Comparação inicial e final dos ácidos formados no processo de fotodegradação da NOR com WO_3 e BiVO_4 .



Fonte: Acervo pessoal, dados da pesquisa.

A análise cromatográfica permite quantificar os ácidos formados demonstrando-se eficiente no monitoramento do processo de fotodegradação, permitindo mapear não apenas a remoção da molécula-alvo, mas também os subprodutos formados de maior valor agregado durante o processo (Ver Figura 6), o que fornece uma visão mais aprofundada dos mecanismos reacionais envolvidos.

Figura 6. Ácidos orgânicos determinados no processo de fotodegradação da norfloxacin.



Fonte: Acervo pessoal, dados da pesquisa.

Os dados revelam que o WO_3 apresenta um perfil de oxidação, com aumentos expressivos nas concentrações de ácidos carboxílicos como succinato (0,918 ppm), formato (0,725 ppm), acetato e (0,231 ppm). Tal comportamento é característico dos POAs sistemas fotocatalíticos que promovem fortes agentes oxidantes, como radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$) para a degradação da molécula alvo e/ou mineralização de compostos poluentes, fragmentando a molécula formando vários intermediários (26). Ao ser promovido para a banda de condução, o elétron pode

interagir com o oxigênio dissolvido, originando espécies reativas como o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Este, por sua vez, reage com prótons (H^+), formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OOH}$), que pode sofrer redução subsequente e gerar peróxido de hidrogênio (H_2O_2), substância altamente oxidante que participa ativamente da degradação de compostos orgânicos (27).

Com base nas características estruturais das FQ, como a presença do anel piperazínico e cadeias laterais suscetíveis à degradação, os produtos identificados nos testes com WO_3 e/ou BiVO_4 quando detectado nas amostras, como succinato, formato e acetato, indicam a clivagem dessas regiões da NOR. A formação de succinato e formato sugere a abertura do anel piperazínico, enquanto o acetato pode resultar da quebra de cadeias laterais. A ausência de detecção de butirato no processo final pode ser atribuída à sua degradação completa ou à transformação em compostos abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Em contraste, os dados obtidos para o BiVO_4 indicam uma menor formação de intermediários detectáveis ao final do processo. Assim, foram identificados apenas formato (0,048 ppm) e acetato (0,655 ppm). O BiVO_4 comparado com WO_3 , apresenta melhor desempenho na fotodegradação da NOR, indicando uma menor formação de subprodutos durante o processo de degradação do composto.

Assim, a ausência de succinato e butirato na fotodegradação com o BiVO_4 , pode indicar maior seletividade reacional ou capacidade superior de mineralização dos subprodutos orgânicos, características coerentes com estudos recentes sobre o BiVO_4 , que o destacam como um catalisador com boa absorção de luz visível e maior eficiência de separação de cargas fotoinduzidas, sobretudo quando otimizado em termos morfológicos e estruturais (20). Além disso, os potenciais redox moderados do BiVO_4 favorecem vias reacionais que evitam o acúmulo de produtos parcialmente oxidados, resultando em um perfil mais limpo de degradação. Sendo assim, a técnica empregada CI como método de monitoramento, mostrou-se relevante, permitindo traçar o percurso das moléculas degradadas, detectar produtos intermediários e inferir potenciais riscos toxicológicos associados à degradação incompleta de contaminantes emergentes, indo ao encontro das recomendações de (11) para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento ambiental mais seguras e eficazes, além de detectar a formação de compostos de maior valor agregado.

Considerações Finais

A integração entre a cromatografia iônica (CI) e a fotocatalise heterogênea mostrou-se eficaz no monitoramento da degradação da norfloxacin (NOR). Observou-se que o WO_3 gera mais intermediários,

indicando degradação parcial, enquanto o BiVO_4 apresentou melhor desempenho, com menor formação de subprodutos devido à sua eficiência na absorção de luz visível e separação de cargas. Contudo, a ausência de certos ácidos orgânicos não garante a mineralização completa da NOR. Por isso, recomenda-se a análise de carbono orgânico total (TOC) em estudos futuros. Os resultados reforçam o potencial do BiVO_4 como catalisador e a eficácia da CI no acompanhamento do processo.

Agradecimentos

Agradecemos a CNPq (pela bolsa PIBIC-Af), UERN, LEQA e a todos(as) envolvidos(as).

Referências

1. X. Yu; F. Yu; Z. Li; J. Zhan, Org. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443, 130-369.
2. A. Gopinath; M. Wilson. Org. *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, 2020, 21(5), 223-228.
3. A. C. Reis; B. A. Kolvenbach; O. C. Nunes; P. F. Corvini, X. Org. *New Biotechnology*, 2020, 54, 34-51.
4. Z. He; X. Cheng; G. Z. Kyzas; J. FU. Org. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223, 781-789.
5. C. C. O. Moraes, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2024.
6. S.W. Silva; J.B. Welter; L.L. Albornoz; A. N. A. Heberle; J. Z. Ferreira; A. M. Bernardes. Org. *Current Pollution Reports*, 2021, 7(2), 146-159.
7. C. A. Martínez-Huitle; M. A. Rodrigo; I. Sirés; O. Scialdone. Org. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24), 13407.
8. J. Rivas; A. Encinas; F. Beltrán; N. Graham. *Journal of Environmental Science and Health*, 2011, 46, 944-951.
9. A. Malathi; J. Madhavan; A. Muthupandian; A. Prabhakarn. Org. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 555, 47-74.
10. M. S. Mansha; T. Iqbal; M. Farooq; K. N. Riaz; Afsheen; M. S. Sultan; N. Al-Zaqri; I. Warad; A. Masood. Org. *Heliyon*, 2023, 9(5).
11. D. J. Lapworth; N. Baran; M. E. Stuart; R.S Ward. Org. *Environmental Pollution*, 2012, 163, 287-303.
12. L. Soares; A. Alves. Org. *Materials Letters*, 2018, 211, 339-342.
13. D. Maffessoni; I. C. Grazziotin; C. R. Klauck; T. Benvenuti; S. W. Silva; A. Meneguzzi. Org. *Journal of Environmental Management*, 2021, 297, 113296.
14. C. H. Collins; G. L. Braga; P. S. Bonato. *Fundamentos de cromatografia*. Editora Unicamp, 2006.
15. J. Rivas; A. Encinas; F. Beltrán; N. Graham. *Journal of Environmental Science and Health*, 2011, 46, 944-951.
16. L. E. Gomes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2020.
17. G. F. Zhang; S. Zhang; B. Pan; X. Liu; L. S. Feng. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 143, 710-723, 2018.
18. M. T. Santana; K.F. Magalhães. Anais: Salão de Iniciação Científica da UERN, 2023, 395-399.
19. M. T. Santana; M.C. Araújo; R. M. Silva, R. M.; A.R. Oliveira; S. S. L. Castro; K.F. Magalhães. Anais: 62º Congresso Brasileiro de Química, 2023, 1-9.
20. S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan, K. Arunprasath. *Powder Technology*, 2017, 307, 203-212.
21. M. Pirsaeheb; S. Moradi; M. Shahlaei; X. Wang; N. Farhadian. Org. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209, 1523-1532.
22. L. Yuanyuan; L. Guo; j. Zhang; Z. Fend; C. Li; Z. Li. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37, 349-358.
23. G. Zan; T. Wu; H. Chen; F. Dong, Q. Wu. Org. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852, 157035.
24. Y. Zhang; D. Zhang; X. Xu; B. Zhang. Org. *Chin. Chem. Lett.* 2018, 29(9), 1350-1354.
25. N. Maomé; M. Zia-Ul-Haq; A. Ali; N. Sumaira; A. Intisar; H. Dongxue; H. Cui; Y. Zhu; J. L. Zhong; A. Rahman; W. Binnian. Org. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021, 14, 102972.
26. D. B. Miklos; R. Christian; J. Martin Jekel; K. G. Linden; J. E. Drewes; U. Hübner. Org. *Water Research*, 2018, 139, 118-131.
27. L. C. A. Oliveira; J. D. Fabris; M. C. Pereira. Org. *Química Nova*, 2013, 36(1), 123-130.
28. M. Pirsaeheb; S. Moradi; M. Shahlaei; X. Wang; N. Farhadian. Org. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209, 1523-1532.