



# Aplicação do catalisador heteroestruturado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> na fotodegradação da quinolina em meio aquoso

Jhonatan D. M. Oliveira<sup>1\*</sup>, Alan G. Camara<sup>1</sup>, César F. B. Piscoya<sup>1</sup>, Maria E. A. D. Mota<sup>1</sup>, Erica J. M. Dantas<sup>1</sup>, Vithor G. R. M. Oliveira<sup>1</sup>, Paulo H. M. Farias<sup>2</sup>, Santiago Arias<sup>1</sup>, Nelson M. Lima Filho<sup>2</sup>, José G. A. Pacheco<sup>1</sup>, Celmy M. B. M. Barbosa<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas, Instituto LITPEG, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Da arquitetura S/N, Recife, Pernambuco, Brasil,
- <sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50740-590, Brasil.
- \* jhonatan.oliveira@ufpe.br

#### Resumo/Abstract

RESUMO - O refino de petróleo gera efluentes complexos contendo contaminantes tóxicos e persistentes, como compostos aromáticos, fenólicos, sulfurados e nitrogenados, cuja remoção completa por processos biológicos é limitada. Fotodegradação desses compostos recalcitrantes com fotocatalisadores como TiO<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vêm sendo aplicados. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de catalisadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> P25 e do compósito heteroestruturado 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, avaliando sua eficiência na fotodegradação da quinolina (20 mg.L<sup>-1</sup>) sob radiação simulada (UV-A/UV-B/visível) por 90 min. A degradação foi monitorada por HPLC, e os resultados indicaram degradação de 97% para o TiO<sub>2</sub> P25 e 93% para o compósito, que manteve 85,7% de atividade após seis ciclos. O desempenho elevado do compósito foi atribuído à formação eficiente de heterojunções, favorecendo a separação de cargas e a geração de radicais. A estabilidade e reusabilidade observadas destacam o potencial do material para aplicações ambientais em escala industrial, especialmente no tratamento de efluentes da indústria do petróleo. *Palavras-chave: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, quinolina, efluentes industriais*.

ABSTRACT - Petroleum refining generates complex effluents containing toxic and persistent contaminants, such as aromatic, phenolic, sulfur and nitrogen compounds, whose complete removal by biological processes is limited. Photodegradation of these recalcitrant compounds with photocatalysts such as TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> has been applied. This work presents the synthesis and characterization of catalysts g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> P25 and the heterostructured composite 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, evaluating their efficiency in the photodegradation of quinoline (20 mg.L<sup>-1</sup>) under simulated radiation (UV-A/UV-B/visible) for 90 min. The degradation was monitored by HPLC, and the results indicated degradation of 97% for TiO<sub>2</sub> P25 and 93% for the composite, which maintained 85.7% of activity after six cycles. The high performance of the composite was attributed to the efficient formation of heterojunctions, favoring charge separation and radical generation. The observed stability and reusability highlight the potential of the material for environmental applications on an industrial scale, especially in the treatment of effluents from the oil industry. *Keywords: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, quinoline, industrial effluents*.

### Introdução

O crescimento da demanda energética e das atividades industriais tem gerado efluentes contaminados com compostos derivados de petróleo, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) (1), HPA (naftaleno, fenantreno e antraceno) (2), compostos fenólicos (cresóis e fenol) (3), contaminantes nitrogenados (pirrol, piridina e quinolina) (4), e compostos contendo enxofre (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno) (5). A quinolina, um contaminante tóxico e persistente, destaca-se entre esses compostos, sendo liberada principalmente pelo refino do petróleo (6). Isso exige o desenvolvimento de estratégias eficazes de tratamento (7).

Tratamentos biológicos têm limitações na degradação de compostos recalcitrantes, como a quinolina, devido ao longo tempo de adaptação dos micro-organismos (8). Como alternativa, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se mostrado eficazes, utilizando radicais reativos para mineralizar ou converter compostos orgânicos (9). A fotodegradação com catalisadores heterogêneos, como TiO2, tem sido amplamente explorada, entretanto, devido a sua elevada energia de *band-gap*, cerca de 3,2 eV, sua atividade fotocatalítica é limitada (10). Estratégias como a dopagem com metais ou a formação de heteroestruturas com outros semicondutores como o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), que possui energia de *band-gap* de 2,7 eV, tem se mostrado alternativas promissoras, pois favorecem o maior



aproveitamento de luz, especialmente na faixa do visível, reduzindo as limitações fotocatalíticas em comparação com os materiais puros (11).

Vários estudos relatam a aplicação de compósitos baseados em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> para a degradação de contaminantes. Chen *et al.* (12) avaliaram o uso desses compósitos na degradação de efluentes de petróleo, como quinolina, indol, piridina e fenol, obtendo degradações de 52,1%, 90,4%, 46,3% e 76,3%, respectivamente, após 240 min sob UVB e 1,0 g.L<sup>-1</sup> de catalisador. Isa *et al.* (13) evidenciaram a mineralização de paracetamol (10 mg.L<sup>-1</sup>) em 150 min com 2 g.L<sup>-1</sup> de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob radiação UVB (365 nm). Camara *et al.* (14) obtiveram 95% de degradação de ácido p-toluico (20 mg.L<sup>-1</sup>) com 0,5 g.L<sup>-1</sup> de 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sob radiação solar artificial policromática.

O presente trabalho propõe a aplicação do compósito heteroestruturado 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, juntamente com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro e o TiO<sub>2</sub> P25 comercial, na fotodegradação da quinolina em meio aquoso, comparando sua eficiência e estabilidade ao longo de múltiplos ciclos fotocatalíticos.

## Experimental

Síntese do g- $C_3N_4$  e do 25g- $C_3N_4/TiO_2$ .

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi obtido por meio da policondensação térmica da ureia, com síntese adapatada de Camara *et al.* (14). Onde 50 g de ureia foram pesados e acondicionados em um cadinho. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 15 °C.min<sup>-1</sup> até atingir 520 °C, temperatura na qual o sistema foi mantido por 3 h. Em seguida, o resfriamento foi conduzido de forma natural até aproximadamente 30 °C.

A preparação do fotocatalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> foi feita utilizando-se uma proporção de 25% em massa de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub> P25, concentração escolhida por apresentar maior eficiência na degradação do ácido ptoluico e favorecer a separação do material por centrifugação. As frações correspondentes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub> (75%) foram misturadas e dispersas em 60 mL de metanol, sendo submetidas à ultrassonicação (40 kHz) por 30 min. Após esse processo, a mistura foi aquecida a 80 °C para promover a evaporação do solvente. O sólido obtido foi então calcinado a 300 °C por 1 h, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> (14).

## Caracterização dos materiais.

As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas: a análise térmica (NETZSCH STA 449) com aquecimento de 30 °C a 900 °C sob ar sintético, difração de raios X para a estrutura cristalina (RIGAKU SMARTLAB SE, CuKα, 3 – 80°, 2θ), espectroscopia FTIR (PERKIN ELMER SPECTRUM 400) aplicada entre 4000 e 600 cm<sup>-1</sup>, microscopia eletrônica de varredura MEV (TESCAN MIRA 3) após metalização com ouro, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as propriedades texturais (ASAP 2420) e espectroscopia UV-Vis com esfera de integração



(SHIMADZU UV-2450, 190 – 800 nm) para a determinação da absorção óptica e energia de *band-gap*.

Testes de degradação da quinolina.

Os testes de degradação da quinolina (20 mg.L<sup>-1</sup>) foram realizados em solução aquosa (200 mL), iniciando com uma etapa de adsorção sem luz, a 27 °C e pH ~6,0, com agitação por 30 min. Então a solução foi oxigenada borbulhando ar e submetida à fotocatálise sob irradiação policromática (315 -700 nm) por 90 min, utilizando uma lâmpada OSRAM de 300 W, a 35 °C. A irradiância foi de 4,6 mW·cm<sup>-2</sup> (290 – 390 nm), com lâmpada a 20 cm da superfície do efluente modelo. Todos os testes foram realizados em duplicata, empregando os catalisadores materiais 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> P25 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, na concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup>. As amostras de 4 mL foram retiradas do sistema reacional nos tempos de 0, 30, 60 e 90 min para análise. No reúso, o compósito g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> foi reaproveitado em ciclos sucessivos sob a mesma fonte de luz, sendo o material recuperado por centrifugação (5.000 rpm, 5 min) e reutilizado até ocorrerem perdas físicas significativas.

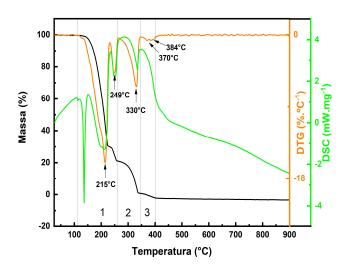
A quantificação da quinolina foi realizada em HPLC VARIAN PROSTAR com detector UV em 313 nm em coluna C-18 (250  $\times$  4,6 mm, 5  $\mu m$ ) a 40°C. A fase móvel consistiu em 70% acetonitrila e 30% de água Milli-Q acidificada com 10% de ácido acético, com vazão de 0,8 mL.min $^{-1}$ .

#### Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais.

Análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial.

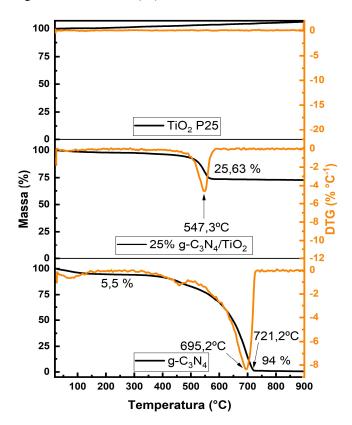
A Figura 1 apresenta os termogramas da ureia e a Figura 2 exibe os termogramas do TiO<sub>2</sub> P25, do compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 1.** Termogramas da ureia a) Curvas TG (preto), DTG (laranja) e DSC (verde).



A partir da Figura 1, verifica-se na curva de DSC da ureia um comportamento endotérmico caracterizado por um pico pronunciado a 133 °C, correspondente ao processo de fusão (15). A análise termogravimétrica revela três etapas principais: na etapa 1 (112 – 257 °C), ocorre a formação de ácido cianúrico e biureto, com uma perda de massa de 68,8% e pico máximo de DTG em 215 °C. Em seguida, na etapa 2 (257 – 344 °C), verifica-se a decomposição do ácido cianúrico, com liberação de dióxido de carbono, gerando ácido ciânico; esse processo é caracterizado por uma perda de massa de 23% e um pico de DTG a 330 °C. A etapa 3 (344 – 401 °C) corresponde à decomposição de resíduos de ácido cianúrico. A partir de 500 °C, tem início a policondensação térmica das unidades de tri-s-triazina, levando à formação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Essa última transformação ocorre por meio de um rearranjo molecular, sem perda significativa de massa (16).



**Figura 2.** Curvas TG (preto) e DTG (laranja) em atmosfera de ar, dos materiais TiO<sub>2</sub> P25, 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

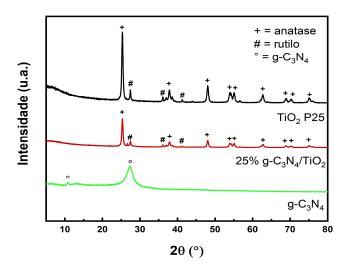
A Figura 2 mostra que o TiO<sub>2</sub> P25 apresenta um perfil de estabilidade térmica, segundo evidenciado por sua curva termogravimétrica (TG). Para o compósito, observa-se uma perda de massa de 25,6%, atribuída à queima do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o que confirma a proporção teórica inicialmente proposta. Já o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> revela um único evento de degradação expressivo,



com redução de 94% de sua massa entre 450 e 721 °C, o que corresponde à sua combustão e colapso estrutural. Notavelmente, no compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, essa decomposição ocorre a temperaturas mais baixas que no material puro, sugerindo uma ação catalítica do TiO<sub>2</sub> na degradação térmica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (14).

Análise por difração de raios X.

A Figura 3 apresenta os difratogramas do TiO<sub>2</sub> P25, do compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado.



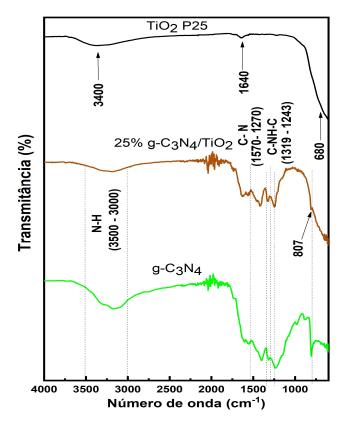
**Figura 3.** Difratogramas dos catalisadores TiO2 P25, 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Os difratogramas de raios X (Figura 3) indicam alta cristalinidade do TiO<sub>2</sub> P25, com picos característicos das fases anatase e rutilo, idêntico aos padrões JCPDS n° 084-1285 e 079-5029, respectivamente. O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por sua vez, apresentou dois picos principais em  $2\theta=13,0^{\circ}$  e 27,1°, associados às estruturas (100) e (002), refletindo a organização dos anéis de tri-s-triazina e o empilhamento planar das camadas aromáticas (14). No compósito foram observadas apenas as fases do TiO<sub>2</sub> P25, o que sugere que a concentração de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi insuficiente para gerar alterações detectáveis na difração de raios X.

Análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

A Figura 4 apresenta os espectros na região do infravermelho do  $TiO_2$  P25, do compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado.





**Figura 4.** Espectros FTIR dos catalisadores TiO<sub>2</sub> P25, 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Os espectros de infravermelho (Figura 4) revelaram sinais típicos das presenças bandas de água adsorvida no TiO<sub>2</sub> P25 (~3400 cm<sup>-1</sup>), de grupos hidroxila (~1640 cm<sup>-1</sup>) e de ligações Ti–O–Ti (~680 cm<sup>-1</sup>). No g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, observaram-se bandas dos grupos N–H (3000 – 3500 cm<sup>-1</sup>), dos anéis heterocíclicos C–N (1270 a 1570 cm<sup>-1</sup>), de estiramentos C–NH–C (1243 a 1319 cm<sup>-1</sup>) e de s-triazina (~807 cm<sup>-1</sup>) (17). O compósito manteve bandas semelhantes às do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com leve alargamento em ~3400 cm<sup>-1</sup> e presença da banda de TiO<sub>2</sub> em ~680 cm<sup>-1</sup>, confirmando a incorporação de ambos os componentes.

Análise por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 5 apresenta microscopias do a)  $TiO_2$  P25, b) do  $g-C_3N_4$  e do 25%  $g-C_3N_4/TiO_2$ .



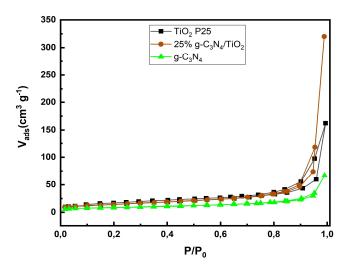
Figura 5. Imagens MEV do a)  $TiO_2$  P25, do b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do c) 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.



A imagem obtida para o TiO<sub>2</sub> P25 (Figura 5a) evidenciou a formação de aglomerados constituídos por nanopartículas. Na Figura 5b, que representa o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, foram identificadas estruturas irregulares com morfologia lamelar, compostas por camadas sobrepostas de folhas bidimensionais. Por sua vez, a micrografia do compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (Figura 5c) indicou a presença de partículas de TiO<sub>2</sub> P25 dispersas sobre a superfície do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, apontando para uma possível interação entre os componentes do material (18).

Análise textural.

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  dos materiais utilizados neste trabalho.



**Figura 6.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores TiO<sub>2</sub> P25, 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A Figura 6 mostra que os fotocatalisadores apresentaram isotermas dos tipos III e V, típicas de materiais mesoporosos, com histerese H3 em altas pressões relativas, indicando adsorção em múltiplas camadas, condensação capilar e presença de poros em forma de fenda e partículas com morfologia lamelar (19).

O g- $C_3N_4$  apresentou os menores valores de área superficial (30,5 m².g⁻¹) e volume de poros (0,10 cm³.g⁻¹). Já o TiO₂ P25 (52,0 m².g⁻¹; 0,24 cm³.g⁻¹) e o compósito com 25% de g- $C_3N_4$  (51,4 m².g⁻¹; 0,50 cm³.g⁻¹) mostraram áreas superficiais semelhantes, porém o compósito apresentou quase o dobro do volume de poros, o que pode estar associado à esfoliação térmica e ultrassônica do g- $C_3N_4$  durante a formação das heterojunções.

Análise termogravimétrica por espectroscopia de reflectância difusa

Na Figura 7 são exibidos os espectros dos materiais obtidos por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-vis.



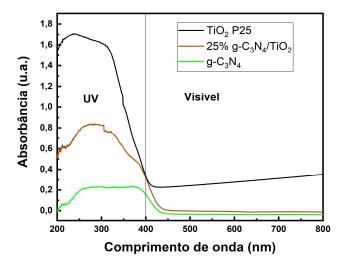
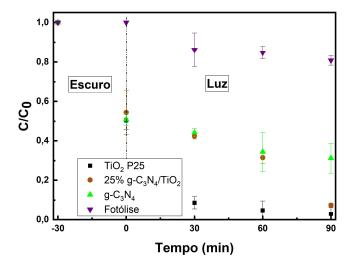


Figura 7. Espectros UV-Vis DRS dos materiais estudados

Na Figura 7, o TiO<sub>2</sub> P25 apresenta absorção de luz na região do ultravioleta, próxima a 400 nm, com uma absorbância de 0,35. O início da absorção ocorre em torno de 415 nm, ainda dentro da faixa UV/Vis, e a energia de *band-gap* foi estimada em 3,21 eV. Em contraste, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o compósito apresentaram absorbâncias de 0,16 e 0,35 em 400 nm, respectivamente, com início de absorção em 450 nm e energias de *band-gap* de 2,98 eV e 2,94 eV. Estes valores indicam maior eficiência na absorção de comprimentos de onda na região da luz visível, em comparação ao TiO<sub>2</sub> P25.

#### Testes de fotocatálise e reúso

Na Figura 8 são exibidos os resultados da fotodegradação da quinolina sob luz policromática para os catalisadores investigados.



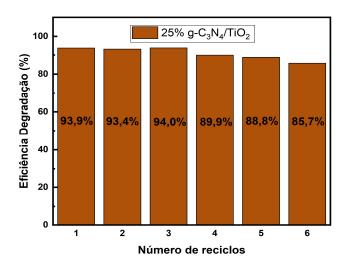
**Figura 8.** Avaliação da fotodegradação da quinolina (20 mg.L<sup>-1</sup>) a pH 6,0 em luz policromática.



A Figura 8 mostra que, sob radiação policromática (UVA, UVB e visível), a fotólise da quinolina resultou em 19,2% de degradação após 90 min. O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> demonstrou degradação de 68,8%, considerando os efeitos combinados de adsorção e fotocatálise. Esse resultado pode ser atribuído à sua baixa energia de *band-gap*, que favorece a taxa de recombinação de cargas sob radiação UV, além da posição elevada da banda de valência, que limita a eficiência na ausência de heterojunções (20).

Em contraste, o TiO<sub>2</sub> P25 e o compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> mostraram melhor desempenho, com taxas de degradação de 97,0% e 92,6%, respectivamente. A maior eficiência desses materiais pode estar relacionada à melhor absorção da radiação e menor taxa de recombinação eletrônica, destacando seu potencial na degradação de poluentes sob luz de amplo espectro, como a solar (14).

Na Figura 9 é apresentado a eficiência dos reúsos do 25% g- $C_3N_4/TiO_2$  na fotodegradação da quinolina ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a pH 6.0 em luz policromática.



**Figura 9.** Reúso do compósito na fotodegradação da quinolina (20 mg. $\rm L^{-1}$ ) sob lâmpada de luz policromática.

Pela Figura 9, pode-se verificar que o compósito 25% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> manteve alta estabilidade ao longo de seis ciclos de uso, degradando 85,7% da quinolina com uma variação de apenas 8,2% em relação ao desempenho inicial. Além da eficiência, o material também apresentou fácil recuperação entre os ciclos. Estudos anteriores, como o de Camara *et al.* (14), confirmam o potencial do compósito em aplicações com reúso contínuo, relatando degradações entre 78,5% e 83,9% para o ácido p-toluico após seis ciclos. Ao contrário do TiO<sub>2</sub> P25, que sofre perdas por dificuldade de separação, o uso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> contribui para maior retenção do catalisador, reduzindo a liberação de nanomateriais no ambiente (14).



#### Conclusões

A síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por policondensação térmica da ureia foi eficiente e permitiu sua incorporação ao TiO<sub>2</sub> P25, resultando em um compósito com boa interação entre os componentes, conforme demonstrado por microscopia. A análise termogravimétrica indicou cerca de 25% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em conformidade com a proporção desejada. O compósito apresentou aumento no volume de poros e redução na energia de *band-gap*, sugerindo a formação de heterojunções. Em testes fotocatalíticos com sob luz policromática, o material com 25% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibiu desempenho semelhante ao TiO<sub>2</sub> P25 e manteve sua eficiência após seis ciclos de reutilização, destacando-se como um fotocatalisador ambientalmente promissor.

## Agradecimentos

Agradecimentos ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial ao PRH30.1 da UFPE, pelo apoio financeiro. Ao instituto i-LITPEG e UFPE pela infraestrutura.

## Referências

- 1. N. Sarma, M. Goswami, S. Rabha, R. Patowary, A. Devi, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2023**, *195*, 7, 1 24.
- F. C. Monteiro, I. D. L. Guimaraes, P. A. Rodrigues, J. V. A. de Pinho; C. A. Conte-Junior, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023, 437, 114497.
- 3. G. Yadav, M. Ahmaruzzaman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2023**, *127*, 18 35.
- 4. B. N. Thorat, R. K. Sonwani, *Bioresource Technology*, **2022**, *355*, 127263.
- N. E. Paucar, P. Kiggins, B. Blad, K. Jesus, F. Afrin, S. Pashikanti, K. Sharma, *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19, 1205 1228.
- 6. L. Zhang, L. Fan, J. Fan, Y. Li, P. Sun, J. Han, Z. Fan, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10, 5, 108322.
- O. Amiri, F. Beshkar, S. S. Ahmed, A. Rafiei-Miandashti, P. H. Mahmood, A. A. Dezaye, *Advanced Powder Technology*, 2021, 32, 4, 1088 – 1098.
- E. J. M. Dantas, M. E. Alves, S. Arias, A. G. Camara, J. V. Cavalvanti, G. L. Silva, C. M. B. M. Barbosa, J. G. A. Pacheco, *Catalysis Today*, 2024, 441, 114846.
- 9. R. Su, Y. Zhu, B. Gao, Q. Li, *Water Research*. **2024**, *251*, 121119.
- 10. J. Fu, G. Z. Kyzas, Z. Cai, E. A. Deliyanni, W. Liu, D. Zhao, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, *335*, 290 300.
- E. G. Villabona-Leal, G. Flores-Zuñiga, M. I. Pérez-Valverde, S. E. Negrete-Durán, H. J. Ojeda-Galván, J. Alanis, Y.G. Velázquez-Galván, R. Ocampo-Párez, V.



- M. Ovando-Medina, H.R. Navarro-Contreras, M. Quintana, A.G. Rodríguez, *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, *642*, 158506.
- 12. L. Chen, M. Lv, Y. Wan, Y. Sun, Z. Gu, S. Zhang, *Optical Materials*, **2025**, *159*, 116644.
- 13. E. D. M. Isa, R. R. Ali, N. W. C. Jusoh, Y. Nagao, K. Aoki, S. Nishimura, Z. I. A. Tarmizi, S. H. M. Taib, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 694, 134066.
- A. G. Camara, R. P. Sousa, M. J. Costa, E. J. Dantas, R. Frety, G. E. Luz Jr, C. M. B. M. Barbosa, L. C. Almeida, A. Santiago, J. G. A. Pacheco, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2025, 459, 116021.
- 15. S. Tischer, M. Börnhorst, J. Amsler, G. Schoch, O. Deutschmann, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2019**, *21*, 30, 16785 16797.
- 16. A. Alaghmandfard, K. Ghandi, *Nanomaterials*, **2022**, *12*, 2, 294.
- 17. J. Ni, W. Wang, D. Liu, Q. Zhu, J. Jia, J. Tian, Z. Li, X. Wang, Z. Xing, *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 408, 124432.
- 18. L. Li; S. Sun; Y. Wang; C. Wang, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2017, 356, 89-95.
- 19. T. Yuan, W. Yao, Catalysts, 2023, 13, 312.
- 20. X. Qu, C. Chen, J. Lin, W. Q., L. Zhang, D. Sun, *Chemosphere*, **2022**, *286*, 131696.