

Síntese de NiO-ZnO por método da combustão em etapa única para fotodegradação do corante verde malaquita

Anderson Valadares^{a*}, Fábio Henrique Silva Sales^{a*}

^aGraduate Program in Materials Engineering, Federal Institute of Education Science and Technology of Maranhão (IFMA), São Luís, MA, 65075-441, Brazil

*valadares.avs@gmail.com, fsales@ifma.edu.br

Resumo:

Ensaio de NiO-ZnO's tratados termicamente foram obtidos em etapa única pelo método da combustão e tiveram suas capacidades fotocatalíticas analisadas. Técnicas de DRX, MEV, EDS, DRS foram empregadas para caracterizar o material fotocatalítico investigado. Análises de DRX apontaram a presença de duas fases com contribuições de NiO e ZnO. Micrografias obtidas de MEV comprovaram a presença dos semicondutores após processo de síntese. EDS apontou grande presença de O nas NiO-ZnO, confirmando a formação de óxidos pela síntese de nitratos. DRS apontou para diminuição do 'bandgap' das NiO-ZnO's. O ensaio de fotodegradação do corante verde malaquita (VM) com adição das NiO-ZnO's tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1000 °C e fotólise sem adição catalítica foram de 51,53, 54,8, 53,68 e 27%, respectivamente. As NiO-ZnO's oriundas da combustão de nitratos apresentaram capacidade fotocatalítica e desempenho semelhantes.

Palavras chaves: NiO-ZnO, método da combustão, fotocatalise, verde malaquita

1. INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos são conhecidos poluentes derivados de processos industriais capazes de interferir negativamente no meio ambiente e na saúde dos seres humanos [1]. Corantes como o verde malaquita (VM) tem uma vasta gama de aplicações, porém, de acordo com a regulação (EC) n° 1907/2006, Anexo II, da comissão de regulação (UE) n° 2015/830 de 28 maio 2015, VM tem a capacidade de permanecer ativo no ambiente por uma longo período de tempo e sua presença é prejudicial à vida aquática [2]. Alguns tóxicos possuem características acumulativas no organismo e podem causar serias doenças devido a sua estabilidade e alta toxicidade [3]. A fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para oxidação de corantes industriais por ser uma técnica não dispendiosa, ambientalmente amigável e simples de ser executada. Existe uma tendência para aplicação de semicondutores óxidos estáveis como oportunidade de criar materiais fotocatalíticos de baixo custo e de forma simplificada [4-6]. Devido às propriedades estruturais e eletrônicas modificadas, heterojunções formadas de semicondutores do tipo-p e tipo-n podem possuir capacidade fotodegradativa [7]. O objetivo da utilização deste tipo de heterojunção de metais óxidos é capturar e transferir elétrons fotoexcitados na superfície do

semicondutor e evitar rápida recombinação dos pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+) [8]. Sistemas de NiO-ZnO têm demonstrado capacidade fotocatalítica quando expostos à irradiação de luz UV devido à capacidade e atenuar o fenômeno da recombinação [9][10].

Desta forma, neste trabalho, o ensaio de fotólise VM sem adição de NiO-ZnO sob irradiação de luz UV foi realizado para identificar o grau de influência da luz no processo catalítico e comprovar a capacidade catalítica das NiO-ZnO's sintetizadas. Este estudo visa aferir a capacidade fotocatalítica das NiO-ZnO's obtidas em única etapa pelo método da combustão na degradação do corante VM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Químicos

Produtos de alta pureza contendo hexahidrato de cloreto de níquel (99%), hexahidrato de cloreto de zinco (99%), ureia (99%), e corante verde malaquita foram adquiridos da Proquímica e foram usados sem purificação adicional.

2.2. Síntese das partículas de NiO-ZnO

O processo de fabricação da heterojunção NiO-ZnO foi realizado seguindo rigorosamente as proporções estequiométricas de nitrato de zinco hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%), nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%), ureia $(NH_2)_2CO$ (g) e água deionizada (H_2O). Para obter 5 g de NiO-ZnO foram dissolvidos 7,19 g de nitrato de zinco hexahidratado e 6,42 g nitrato de níquel hexahidratado em 15 ml de água destilada, seguido de 1,45 g de ureia sob agitação mediana à 90 °C com auxílio de um agitador magnético. Posteriormente, foi obtido um gel de cor esverdeada, em seguida foi levado para secagem a 200 °C por 2 h. Após a retirada da síntese, o pó cinzento obtido foi desaglomerado com a utilização de um almofariz de ágata para diminuição do tamanho das partículas. Por fim, porções de pó foram depositadas em cadinhos de alumina e encaminhados para o forno mufla para serem submetidos a tratamento térmico a 400, 600, 800 e 1000 °C por 2h com taxa de aquecimento de 20%. Ao fim do tratamento, os produtos finais resfriaram em temperatura ambiente para novamente serem desaglomerados com o auxílio de um almofariz de ágata e alocados em tubo falcon vedados.

2.3. Caracterização dos materiais

Os pós obtidos por combustão tratados termicamente foram alocados no dispositivo de ensaio de um difratômetro Shimadzu Lab XDR modelo 6100 no intervalo $2\theta = 20-80^\circ$ com passo de 0.05%. O refinamento das fases foi realizado com ajuda do software GSAS II com objetivo de identificar a presença de fases para confirmar a formação do material proposto.

Micrografias das amostras de NiO-ZnO's, ZnO's e NiO's, sintetizadas de maneira similar e tratadas termicamente com as mesmas condições de temperatura e taxa de aquecimento foram obtidas do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Quanta 450 FEG da FEI.

Para as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) as amostras foram as mesmas utilizadas na técnica de MEV não tendo ocorrido alterações no procedimento de preparo de amostras, uma vez que a sonda de EDS é acoplada ao sistema de microscopia Quanta 450.

Análise DRS foram realizadas no laboratório de Geratec da Universidade Estadual do Piauí utilizando o equipamento Shimadzu *spectrophotometer* (Model UV-2600). Para este ensaio, preparou-se amostras de ZnO's (A: 400 °C, B: 600 °C, C: 800 °C e D: 1000 °C), NiO's (E: 400 °C, F: 600 °C, G: 800 °C e H: 1000 °C) e NiOZnO's (I: 400 °C, J: 600 °C, K: 800 °C e L: 1000 °C) com a finalidade de determinar a energia do 'bandgap' destes materiais.

O cálculo de energia do 'bandgap' (E_g) das amostras foi determinado pelo método de Tauc plotando-se o gráfico. Onde, R é a refletância, h é a constante de Plank, e v representa a frequência da radiação incidente para cada R medido. A interceptação da reta tangente à curva com a abscissa permite uma boa aproximação de E_g de todas as amostras de ZnO, NiO e NiO-ZnO.

2.4. Teste fotocatalítico

A atividade fotocatalítica de NiO-ZnO foi avaliada usando VM. Os testes foram realizados sob irradiação de luz UV (254 nm, Osram, 15 W) dentro de um reator artesanal com 45 cm de comprimento, 20 cm de largura e 30 cm de altura a uma distância de 10 cm da lâmpada.

Inicialmente, 1 mg das NiO-ZnO's foram adicionadas em solução de 100 ml de água deionizada com 1g de VM. As amostras foram deixadas por cinco minutos em banho ultrassônico no escuro para dispersar completamente o pó. Depois, os ensaios foram levados para o reator e mantidos no escuro por 40 min sob agitação constante para atingir o estado de equilíbrio de absorção e dessorção. Após este passo, a solução foi irradiada por 80 min. Alíquotas foram retiradas com intervalo de 20 min. Por fim, foram obtidos os espectros em um espectrofotômetro Jasco modelo V-660, na faixa de 400 e 800 nm para monitorar as características dos picos de absorbância de VM (553) e determinar a razão (C/C_0). Devido ao período de chuvas, testes sob luz solar foram impossibilitados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras de ZnO's, NiO's e NiO-ZnO's

A figura Fig.1 apresenta padrões de DRX para as amostras de NiO-ZnO tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1000 °C. Do padrão obtido é observado que os planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202) (JCPDS 01-079-0206) foi $a = 3,2499$, $b = 3,2499$ e $c = 5,2066$ Å atribuídos para a estrutura hexagonal do ZnO relacionam-se com a difração dos picos nas posições 2θ de 31,8, 34,4, 36,3, 47,5, 56,6 e 62,6°. NiO foi encontrado em todas as amostras, notoriamente a 36,2 e 42,6°, que correspondem aos planos (111) e (200), estrutura cúbica de face centrada do NiO. Todos as amostras de NiO-ZnO revelaram duas contribuições, uma para o ZnO (103) e outra para o NiO (222). Foi notado que a intensidade dos picos de NiO ($2\theta = 41,6^\circ$) cresce linearmente com aumento da temperatura, enquanto a intensidade do pico de ZnO a 1000 °C (101) foi reduzida. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos no trabalho de [11]. Portanto, a análise de DRX confirma a existência de duas fases e a síntese do composto NiO-ZnO.

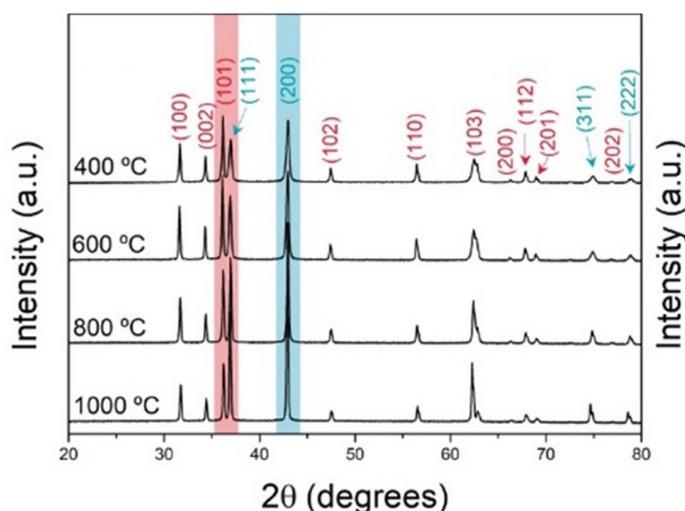


Figura 1. Difração de raios X das amostras NiO-ZnO termicamente tratadas

Análises de MEV mostram a morfologia das amostras de NiO-ZnO's sintetizadas. Amostras de ZnO's, NiO's foram sintetizadas e tratadas termicamente a 400, 600, 800, 1000 °C sob condições idênticas às de NiO-ZnO's para fins comparativos de morfologia. Micrografias das ZnO's mostram que as partículas apresentam formato bastante angular à temperatura de 400 °C e que, com o aumento da temperatura, é observada uma modificação para arestas mais suaves. Isso pode indicar o início do fenômeno de coalescência com partículas vizinhas. A Fig.2 mostra o comportamento da superfície das ZnO's em diferentes temperaturas

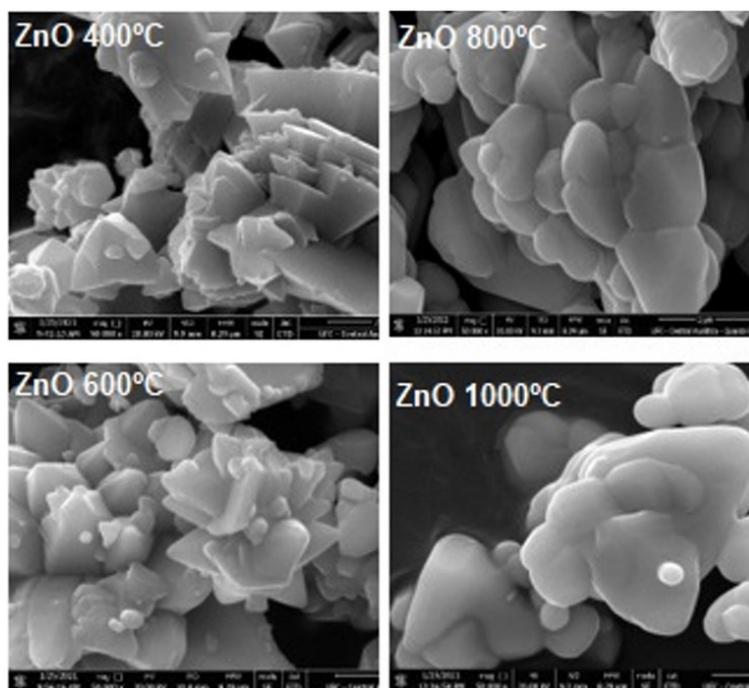


Figura 2. Micrografias das amostras de ZnO's (MEV)

As partículas de NiO apresentam uma morfologia esférica e tendência de aglutinação com a intensificação do tratamento térmico, conforme Fig.3. A formação de partículas com esta semelhança também foi observada no trabalho de [11].

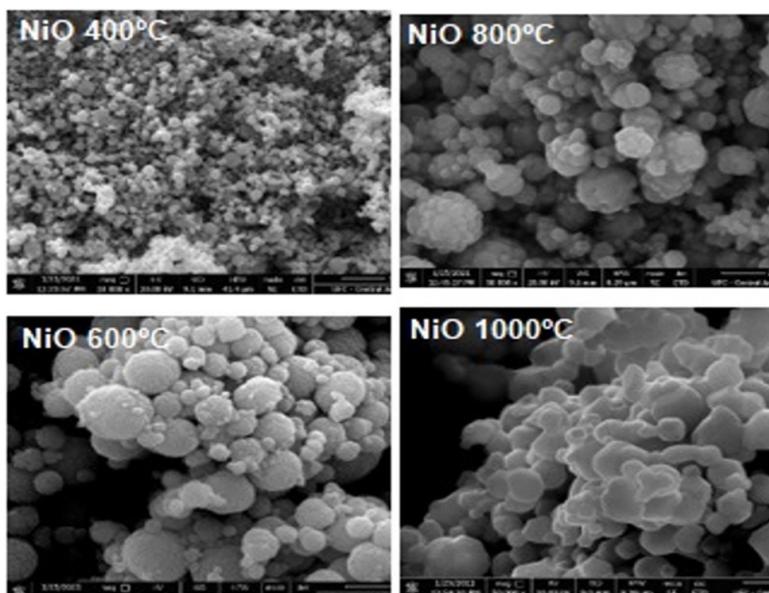


Figura 3. Micrografias das amostras de NiO's (MEV)

As análises de MEV das NiO-ZnO's mostraram a presença dos compostos NiO e ZnO oriundos da síntese obtida pelo método da combustão em etapa única (Fig.4). A 400 °C é possível perceber o formato esférico referente ao NiO e angular referente ao ZnO. As partículas de NiO aparentam ter uma preferência de deposição mais interna e predominante sobre a superfície do ZnO. Isto pode ser atribuído a um menor tamanho de partícula comparado ao ZnO. Além disso, as micrografias das NiO-ZnO apresentaram, também, uma tendência de coalescência entre as partículas vizinhas com o aumento da temperatura, Fig.4.

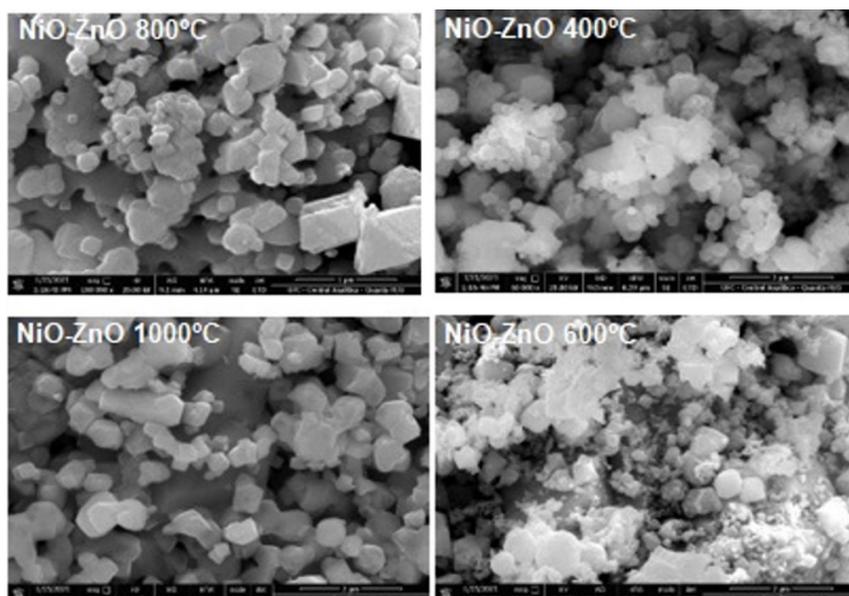


Figura 4. Micrografias das amostras de NiO-ZnO's (MEV)

As micrografias das NiO-ZnO's se alinham ao padrão de DRX que indicou que partículas de NiO poderiam estar presentes na rede cristalina do ZnO, assim, demonstrando duas fases presentes no material. Essas características sugerem a formação de uma heterojunção entre os semicondutores NiO e ZnO. As micrografias foram obtidas com ampliação de até 20.000 ×.

Acoplada ao microscópio de varredura FEG Quanta 450 o equipamento EDS/EBSD permitiu obter informações sobre a composição química presente nas NiO-ZnO's. A composição química das amostras mostra que todas as análises pontuais apresentam maior concentração de Ni com 51,5, 48,7, 52,0 e 41,5% (peso), respectivamente. A amostra NiO-ZnO a 400 °C exibiu maior quantidade de O (26,7% peso) na sua composição, superando a presença de Zn (28% peso). As NiO-ZnO's a 600 °C e 1000 °C apresentam uma melhor proporção entre Ni (48,7 e 41,5% peso) e Zn (41,5 e 36,5% peso).

Pode-se entender que a presença da banda intermediária a 0,6 keV do oxigênio é devida à formação dos óxidos de Ni e Zn. Os sinais a 0,9, 7,5 e 8,2 eV são referentes ao níquel, enquanto as bandas aparentes em 1, 8,6 e 9,5 eV são atribuídas à presença de zinco nos produtos. Os resultados de EDS estão de acordo aos encontrados em [12].

O EDS das amostras das NiO-ZnO's reafirma a pureza obtida pelo método de síntese em etapa única. Não apresentou picos adicionais assim como no padrão de DRX. A presença de picos adicionais nestas análises seria indicativa da presença de subprodutos oriundos do processo de síntese ou fatores externos, o que não validaria o processo de síntese. Portanto, os resultados de EDS mostrados nas Fig.5 a Fig.8 para as amostras de NiO-ZnO mostram que o material foi sintetizado conforme o esperado.

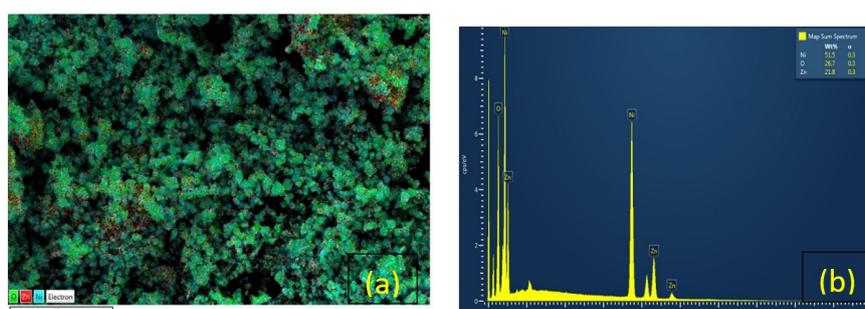


Figura 5. (a) Composição química e (b) espectro de EDS do composto NiO-ZnO a 400 °C

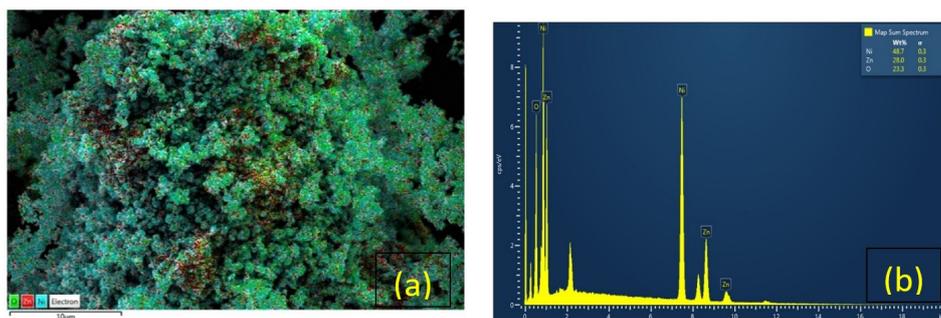


Figura 6. (a) Composição química e (b) espectro de EDS do composto NiO-ZnO a 600 °C

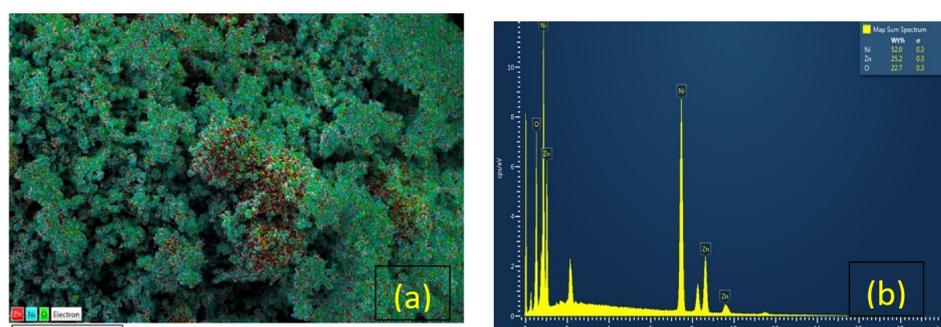


Figura 7 (a) Composição química e (b) espectro de EDS do composto NiO-ZnO a 800 °C

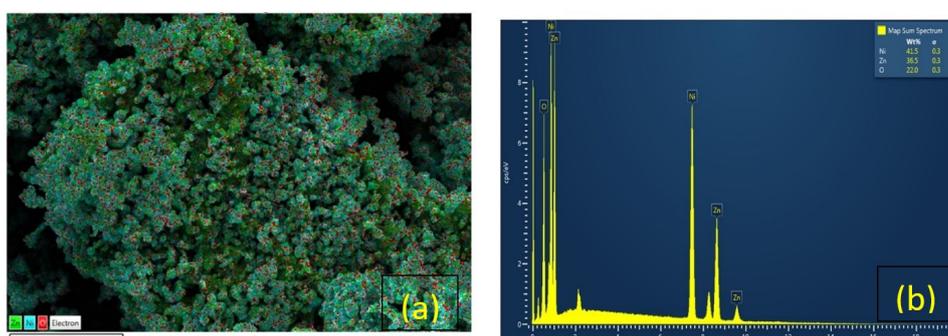


Figura 8. (a) Composição química e (b) espectro de EDS do composto NiO-ZnO a 1000 °C

Nas análises de DRS observa-se uma tendência de aumento no 'bandgap' das ZnO com o aumento da temperatura de tratamento. As análises de MEV deste material apontam para um crescimento do contorno de grão que pode ser atribuído como causa para este aumento na energia de E_g devido a uma possível presença de espalhamento dos elétrons na rede do ZnO.

A amostra de NiO, entretanto, tende à diminuição de E_g com o aumento da temperatura do tratamento térmico [2,13–16]. Isto pode decorrer da aproximação das partículas de NiO que possuem um raio atômico inferior e que, com o fenômeno de coalescência, cria uma rede com maior disposição de elétrons livres.

Por fim, nos ensaios relacionados às NiO-ZnO's, ficou evidente a diminuição da energia do 'bandgap' com o aumento progressivo da temperatura. As NiO-ZnO's exibiram uma redução do 'bandgap' após intensificação do tratamento térmico quando comparada às ZnO's. Isto pode indicar que a incorporação das partículas de NiO afetou positivamente a estrutura do 'bandgap' da heterojunção NiO-ZnO.

A análise de DRS das NiO-ZnO's confirma a formação de um novo material com características eletrônicas aprimoradas, o que indica o sucesso da síntese das heterojunções entre os dois materiais semicondutores do tipo-n e tipo-p com propriedades diferentes dos seus elementos primários.

A Tab.1 exibe os valores de 'bandgap' das amostras das ZnO's, NiO's e NiO-ZnO's e a energia mínima necessária para promover seus elétrons para a banda de condução. Os gráficos são mostrados na Fig.9.

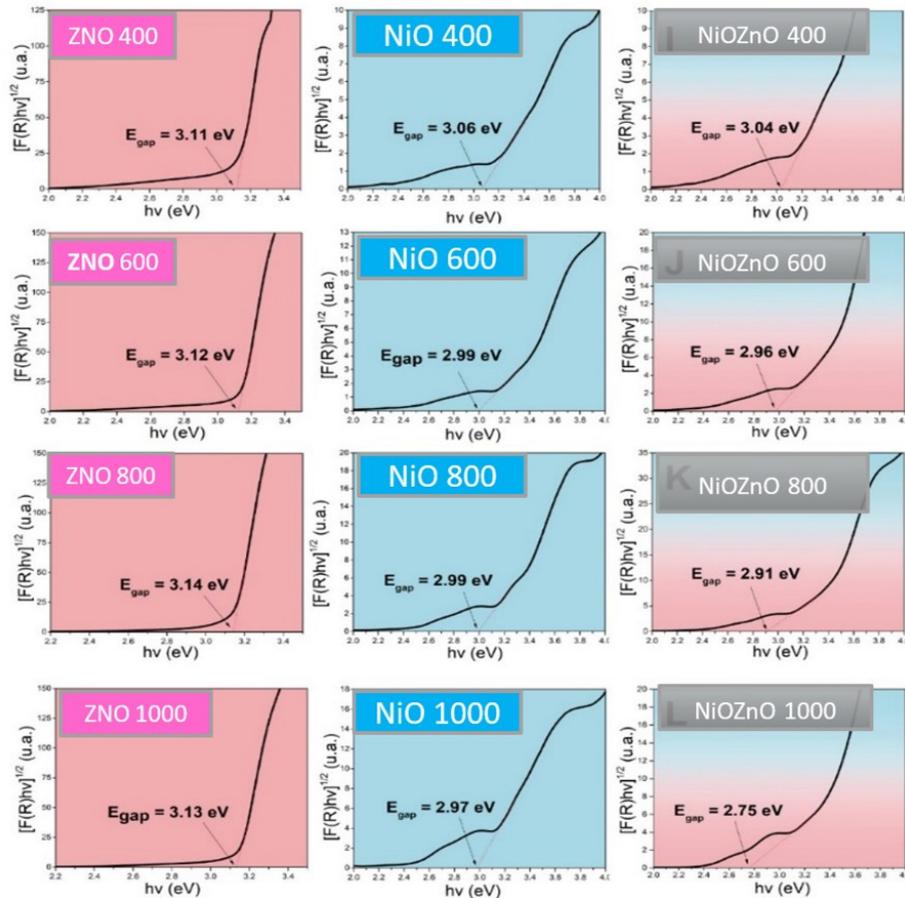


Figura 9. 'Bandgap' das amostras de ZnO, NiO e NiOZnO tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1000 °C

Tabela 1. Bandgap das amostras de ZnO, NiO e NiO-ZnO com seus respectivos comprimentos de ondas equivalentes

Amostras	Bandgap (E _g)	Comprimento de onda equivalente (λ _{eq} , nm)
ZnO 400 °C	3,11 eV	399
ZnO 600 °C	3,12 eV	397
ZnO 800 °C	3,14 eV	395
ZnO 1000 °C	3,13 eV	396
NiO 400 °C	3,06 eV	405
NiO 600 °C	2,99 eV	415
NiO 800 °C	2,99 eV	415
NiO 1000 °C	2,97 eV	418
NiO-ZnO 400 °C	3,04 eV	408
NiO-ZnO 600 °C	2,96 eV	419
NiO-ZnO 800 °C	2,91 eV	426
NiO-ZnO 1000 °C	2,75 eV	455

3.2. Teste fotocatalítico de VM

Aferiu-se a capacidade fotocatalítica das amostras de NiO-ZnO's na degradação de VM sob exposição de irradiação de luz UV. É importante ressaltar que, após a elaboração da solução padrão,

esta permaneceu no escuro com adição das NiO-ZnO's por até 40 minutos até atingir o equilíbrio de absorção e desorção para, posteriormente, obter a absorbância de VM sob irradiação de luz UV. Inicialmente, realizou-se a fotólise de VM sem a adição de NiO-ZnO's a fim de explorar sua sensibilidade sob exposição da luz UV. O teste de fotólise reportou que o VM absorveu principalmente na região entre 450 e 700 nm. Esta região também foi reportada no trabalho de Pandey [17]. As curvas de absorbância da fotólise de VM são mostradas na Fig.10a.

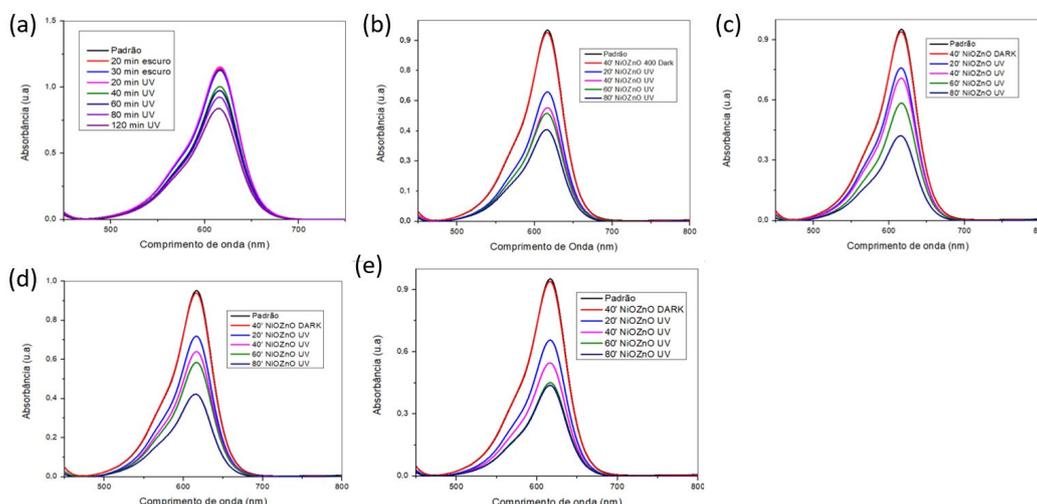


Figura 10. Absorbância das amostras no ensaio de fotodegradação do corante VM: (a) processo de fotólise, sem adição de NiO-ZnO; (b) NiO-ZnO a 400 °C; (c) NiO-ZnO a 600 °C; (d) NiO-ZnO a 800 °C; (e) NiO-ZnO a 1000 °C

O processo de fotólise demonstrou que existe uma considerável sensibilidade do corante VM à exposição da luz ultravioleta degradando até 27,99% sem adição do composto NiO-ZnO no período de 120 minutos. Isto pode ser explicado pela sua absorbância em radiações menos energéticas como na região da luz visível, conforme reportado em [2, 13–16]. Entretanto, em locais com baixa disponibilidade solar durante longas estações de inverno ou de chuva poderá ser necessário o emprego deste recurso que tem capacidade de acelerar este tipo de degradação através da luz artificial.

Os ensaios de fotodegradação do corante VM com adição do composto NiO-ZnO tratado a 400, 600, 800 e 1000 °C sob incidência de luz UV superaram a degradação inicial causada por fotólise, Fig.10b a Fig.10e. Um gráfico da razão entre as concentrações finais e iniciais em função do tempo foi elaborado, Fig.11.

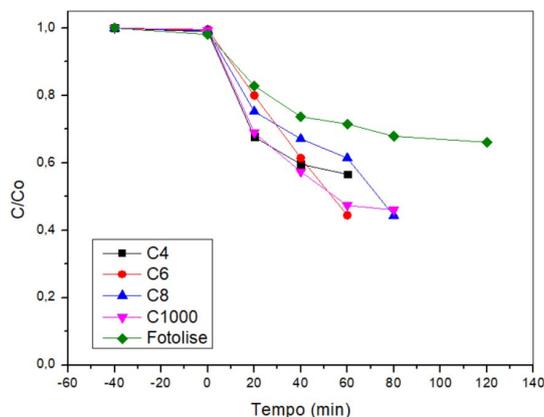


Figura 11. Gráfico de concentração VM em função do tempo para a fotólise e para as amostras NiO-ZnO's tratadas a 400, 600, 800 e 1000 °C

O gráfico C/C_0 mostrou que as amostras de NiO-ZnO's foram superiores na fotodegradação de VM em um período menor (80 min) comparadas à fotólise (120 min) da mesma solução. Portanto,

pode-se considerar que houve ativação dos fotocatalisadores NiO-ZnO's ao serem submetidos à irradiação de luz UV.

A constante de velocidade da reação fotocatalítica no processo de degradação de VM foi calculada com auxílio da equação [16], onde k representa a taxa de degradação e t o tempo exposto à radiação UV. Esta constante foi determinada pela inclinação da reta obtida do gráfico $\ln(C/C_0)$. Além disso, com a aplicação da regressão linear aponta-se que as reações fotocatalíticas de VM possam seguir um caráter de pseudo primeira ordem, como reportado no trabalho de [16]. O gráfico da relação concentração \times tempo e o valor das constantes de velocidade k são mostrados na Fig.12 e Tab.2, respectivamente.

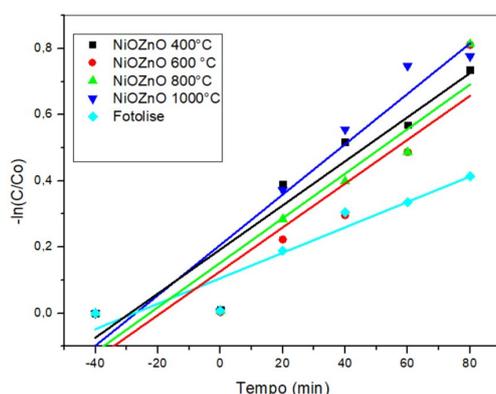


Figura 12. Gráfico da velocidade de reação de pseudo-primeira-ordem

Tabela 2. Cálculo da constante de velocidade fotocatalítica e grau de degradação de VM

Ensaio	$k \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	% Degradação VM	E_g (eV)
NiO-ZnO 400	0,00666	51,5	3,04
NiO-ZnO 600	0,00663	54,8	2,96
NiO-ZnO 800	0,00674	55,3	2,91
NiO-ZnO 1000	0,00761	53,7	2,75
Sem NiO-ZnO	0,00384	27,0	-

Um desempenho ligeiramente melhor foi percebido para o ensaio contendo o fotocatalisador NiO-ZnO tratado a 800 °C. Este não apresentou o menor 'bandgap', contudo, entre as amostras de NiO-ZnO's, apresentou um valor intermediário de 2,91 eV. NiO-ZnO's com 'bandgaps' maiores (NiO-ZnO 400 e 600) também mostraram capacidade fotocatalítica similar à de NiO-ZnO's 800 e 1000. Desta forma, entende-se que apenas o 'bandgap' não é o único fator determinante para um bom desempenho fotocatalítico como reportado em [18]. Isto, explica a proximidade das capacidades fotocatalíticas expressas no gráfico % degradação \times fotocatalisador (Fig.13).

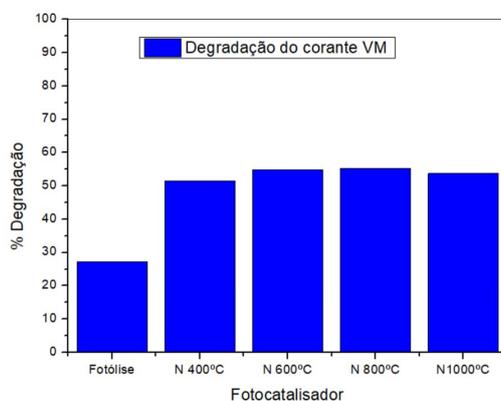


Figura 13. Gráfico %Degradação \times Fotocatalisador; desempenho geral de degradação de VM com adição da NiOZnO's e o desempenho da fotólise sem adição de catalítico

A Tab.3 apresenta referências de agentes fotocatalíticos e seus desempenhos no processo de fotodegradação da VM, são os parâmetros utilizados no processo de fotólise como o tipo e a concentração do agente fotocatalítico, concentração do corante VM e tempo de irradiação sob luz ultravioleta.

Tabela 3. Comparação da performance em fotodegradação do corante VM

Fotocatalisador	VM (mg/L)	Irradiação (min)	Concentração (mg/L)	Degradação (%)	Ref.
Zn _{0,67} Mg _{0,33} Dy _x Fe _{2-x} O ₄	15	60	0,03	89,60	[19]
SnS	20	75	40	99	[20]
rGO-Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	5,5	55	150	99	[21]
AlCrFeMnCrTiZr _{0,5}	20	90	80 mg	90	[22]
NiO-ZnO's	10 ⁻³	80	10 ⁻³	~ 53,8	-

4. CONCLUSÃO:

Partículas de NiO-ZnO tratadas termicamente a 400, 600, 800 e 1000 °C foram efetivamente sintetizadas pelo método da combustão em etapa única.

A análise de DRX mostra para as NiO-ZnO's uma excelente definição dos picos cristalinos de ZnO e NiO e presença de duas fases no material com ausência de picos adicionais não indexados na literatura para este tipo de material. Análises de MEV demonstraram que as NiO-ZnO's tendem a sofrer alterações morfológicas decorrentes da intensificação do tratamento térmico decorrente de uma provável tendência de coalescência entre partículas vizinhas com aumento da temperatura. Análises de EDS corroboraram com os ensaios de DRX e MEV, comprovando a presença de NiO e ZnO e a proporção dos elementos Zn, Ni e O na composição das NiO-ZnO's. Análises de DRS reportaram a diminuição da energia do 'bandgap' das NiO-ZnO's. A pesquisa conclui que o tratamento térmico empregado nas NiO-ZnO's foi capaz de diminuir consideravelmente o gap de suas bandas. Com essa nova propriedade pode-se confirmar a efetividade da síntese de uma heterojunção. Por fim, os ensaios de degradação fotocatalítica do contaminante verde malaquita com adição das heterojunções NiO-ZnO's confirmaram sua capacidade fotocatalítica em luz UV com desempenho sutilmente superior da NiO-ZnO a 800 °C. Não obstante, as amostras tiveram um desempenho fotocatalítico muito próximo, o que significaria que apenas o 'bandgap' não é o único fator determinante no processo fotocatalítico.

As NiO-ZnO's foram obtidas de forma rápida em uma única etapa pelo método da combustão neste trabalho. Com a facilidade e eficiência do método de síntese utilizado neste trabalho para produção desta heterojunção será possível replicar de forma rápida o mesmo material. Além disso, os níveis reduzidos de energia na banda proibida (Eg) das NiO-ZnO's indicam que este é um material que possui grande potencial para utilização eletrônica que pode ser aprimorado e explorado nas áreas de sensores, reagentes fotocatalíticos, materiais bactericidas, tintas eletrônicas, células solares. Em função da dificuldade e indisponibilidade de aparatos mais práticos e sofisticados e do tempo de análise fotocatalítica, recomenda-se também para trabalhos futuros a incorporação de um estudo de reutilização do agente fotocatalítico e sua testagem na degradação de outros contaminantes como fármacos, pesticidas e corantes.

REFERÊNCIAS:

- [1] Yadav V, Verma P, Sharma H, Tripathy S, Saini V K, 2020. Photodegradation of 4-nitrophenol over B-doped TiO₂ nanostructure: effect of dopant concentration, kinetics, and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 10966–10980. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-06674-X>
- [2] Liu G, Abukhadra MR, El-Sherbeeny AM, Mostafa AM, Elmeligy MA, 2020. Insight into the photocatalytic properties of diatomite@Ni/NiO composite for effective photo-degradation of malachite green dye and photo-reduction of Cr (VI) under visible light. *J. Environ. Manage.* 254, 109799. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109799>
- [3] Diorio LA, Salvatierra Fréchou D M, Levin L N, 2021. Removal of dyes by immobilization of *Trametes versicolor* in a solid-state micro-fermentation system. *Rev. Argent. Microbiol.* 53, 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.ram.2020.04.007>

- [4] Bankar D B, Kanade K G, Hawaldar R R, Arbuji S S, Shinde M D, Takle S P, Amalnerkar D P, Shinde S T, 2020. Facile synthesis of nanostructured Ni-Co/ZnO material: An efficient and inexpensive catalyst for Heck reactions under ligand-free conditions. *Arab. J. Chem.* 13, 12, 9005-9018. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.023>
- [5] Reis R Y N, Lima A E B, Costa M J S, Cruz-Filho J F, Moura J P C, Santos R S, Luz G E, 2020. Enhanced photoelectrocatalytic performance of ZnO films doped with N₂ by a facile electrochemical method. *Surfaces and Interfaces* 21, 100675. <https://doi.org/10.1016/J.SURF.2020.100675>
- [6] Moreno Y P, Da Silva W L, Stedile F C, Radtke C, Dos Santos J H Z, 2021. Micro and nanodomains on structured silica/titania photocatalysts surface evaluated in RhB degradation: Effect of structural properties on catalytic efficiency. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 3, 100055. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100055>
- [7] Liu H, Wang Z, Cao G, Pan G, Yang X, Qiu M, Sun C, Shao J, Li Z, Zhang H, 2022. Construction of hollow NiO/ZnO p-n heterostructure for ultrahigh performance toluene gas sensor. *Mater. Sci. Semicond. Process* 141, 106435. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106435>
- [8] Fatima H, Rizwan Azhar M, Zhong Y, Arafat Y, Khiadani M, Shao Z, 2022. Rational design of ZnO-zeolite imidazole hybrid nanoparticles with reduced charge recombination for enhanced photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 614, 15, 538-546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.086>
- [9] Wannapop S, Khawsaad A, Supanpong A, Janorat Y, Chuminjak Y, Tuantranont A, Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Somdee A, 2022. Photocatalytic study of metal oxide enhanced ZnO synthesized by a one-step cyclic-microwave method: The role of the p-n heterostructure. *Inorg. Chem. Commun.* 138, 109210. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109210>
- [10] Muhambihai P, Rama V, Subramaniam P, 2020. Photocatalytic degradation of aniline blue, brilliant green and direct red 80 using NiO/CuO, CuO/ZnO and ZnO/NiO nanocomposites. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 14, 100360. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100360>
- [11] El-Katori E E, Kasim A, Ali D A, El-Katori E E, 2021. Sol-gel synthesis of mesoporous NiO/ZnO heterostructure nanocomposite for photocatalytic and anticorrosive applications in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 5, 128153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128153>
- [12] Haq S, Raja A W, Rehman S U, Mezni A, Ben Ali M, Hedfi A, Shahzad M I, Rehman W, Shahzad N, Waseem M, Ahmad P, 2021. Phyto-genic synthesis and characterization of NiO-ZnO nanocomposite for the photodegradation of brilliant green and 4-nitrophenol. *J. Chem.* 2021, 3475036. <https://doi.org/10.1155/2021/3475036>
- [13] Du F, Sun L, Huang Z, Chen Z, Xu Z, Ruan G, Zhao C, 2020. Electrospun reduced graphene oxide/TiO₂/poly(acrylonitrile-co-maleic acid) composite nanofibers for efficient adsorption and photocatalytic removal of malachite green and leucomalachite green. *Chemosphere* 239, 124764. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124764>
- [14] Medidi S, Markapurapu S, Kotupalli M R, Chinnam R K R, Susarla V M, Gandham H B, Sanasi P D, 2018. Visible light photocatalytic degradation of methylene blue and malachite green dyes with CuWO₄-GO nano composite. *Mod. Res. Catal.* 07, 17-34. <https://doi.org/10.4236/MRC.2018.72002>
- [15] Giang N T H, Hai N D, Thinh N T, Tan N N, Phuong L P, Thinh D B, Van Duc N, Viet V N D, Duy H K, Phong M T, Hieu N H, 2022. Enhanced photocatalytic degradation of malachite green by sulfur-doped titanium dioxide/porous reduced graphene oxide. *Diam. Relat. Mater.* 129, 109321. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2022.109321>
- [16] Thi Huong Giang N, Duy Hai N, Tan Thinh N, Ngoc Tan N, Pho Phuong L, Ba Thinh D, Van Duc N, Nguyen Dai Viet V, Khanh Duy H, Thanh Phong M, Huu Hieu N, 2022. Enhanced photocatalytic degradation of malachite green by sulfur-doped titanium dioxide/porous reduced graphene oxide. *Diamond and Related Materials* 129, 109321. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109321>
- [17] Pandey S K, Tripathi M K, Ramanathan V, Mishra P K, Tiwary D, 2021. Enhanced photocatalytic efficiency of hydrothermally synthesized g-C₃N₄/NiO heterostructure for mineralization of malachite green dye. *J. Mater. Res. Technol.* 11, 970-981. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.01.059>
- [18] Ahmad A, Mohd-Setapar S H, Chuong C S, Khatoon A, Wani W A, Kumar R, Rafatullah M, 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv.* 5, 30801-30818. <https://doi.org/10.1039/C4RA16959J>
- [19] Jasrotia R, Suman, Verma A, Verma R, Godara S K, Ahmed J, Mehtab A, Ahmad T, Puri P, Kalia S, 2022. Photocatalytic degradation of malachite green pollutant using novel dysprosium modified Zn-Mg photocatalysts for wastewater remediation. *Ceram. Int.* 48, 29111-29120. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.05.050>
- [20] Hegde S S, Bose R S C, Surendra B S, Vinoth S, Murahari P, Ramesh K, 2022. SnS-nanocatalyst: Malachite green degradation and electrochemical sensor studies. *Mater. Sci. Eng. B.* 283, 115818. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2022.115818>
- [21] Bibi S, Ahmad A, Anjum M A R, Haleem A, Siddiq M, Shah S S, Al Kahtani A, 2021. Photocatalytic degradation of malachite green and methylene blue over reduced graphene oxide (rGO) based metal oxides (rGO-Fe₃O₄/TiO₂) nanocomposite under UV-visible light irradiation. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105580. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105580>
- [22] Ren B, Li S, Wang N, Xiao Z, Axinte E, Wang Y, 2022. Excellent catalytic performance of mechanically alloyed AlCrFeMnTiZr 0.5 high-entropy alloy for malachite green degradation. *Materials Letters* 328, 133076. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133076>