

Desenvolvimento de Semicondutores à Base de Nb_2O_5 para Ativação Fotoassistida de Peroximonossulfato na Fotodegradação de Ácido Cafeico

Matheus Bolson¹ Alejandro Sifuentes Clemente² Arthur Rogério A. Fonseca² José Balena G. Filho³ Francisco Guilherme E. Nogueira^{2*}

¹Universidade Federal de São Carlos - Rodovia Washington Luís, Km 235 - SP-310, São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13565-905 - Departamento de Engenharia Física;

²Universidade Federal de São Carlos - Rodovia Washington Luís, Km 235 - SP-310, São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13565-905 - Departamento de Engenharia Química;

³Embrapa Instrumentação - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - Centro, São Carlos, SP, Brasil, CEP 13560-970.

*nogueira@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar a atividade fotocatalítica de semicondutores à base de Nb_2O_5 , preparados por meio da síntese hidrotérmica e submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (200 e 400 °C). Esses materiais foram empregados na ativação fotoassistida do peroximonossulfato (PMS), utilizado como agente oxidante no processo de fotodegradação do ácido cafeico, sob radiação visível. O ácido cafeico foi utilizado como molécula modelo de contaminantes orgânicos presentes em efluentes da agroindústria do café. O material à base de Nb_2O_5 calcinado a 200 °C apresentou 91 % de degradação do composto orgânico sob luz visível em apenas 5 minutos de reação e excelente estabilidade após múltiplos ciclos. Além disso, os espectros Ressonância Paramagnética Eletrônica mostraram que a ativação do PMS ocorreu predominantemente via geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) na presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$. Esses resultados destacam o potencial do material como fotocatalisador para o tratamento de contaminantes orgânicos sob radiação visível.

Palavras-chave: Nb_2O_5 , Fotocatálise heterogênea, Peroximonossulfato (PMS), Radiação visível, Ácido Cafeico.

ABSTRACT - The present study aimed to synthesize and evaluate the photocatalytic activity of Nb_2O_5 -based semiconductors, prepared via hydrothermal synthesis and subjected to thermal treatments at different temperatures (200 and 400 °C). These materials were employed in the photo-assisted activation of peroxymonosulfate (PMS), used as an oxidizing agent in the photodegradation process of caffeic acid under visible light irradiation. Caffeic acid was used as a model molecule for organic contaminants commonly found in coffee agro-industrial effluents. The Nb_2O_5 -based material calcined at 200 °C achieved 91% degradation of the organic compound under visible light within just 5 minutes of reaction and demonstrated excellent stability over multiple cycles. Furthermore, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra revealed that PMS activation occurred predominantly through the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) in the presence of $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$. These results highlight the potential of the material as a photocatalyst for the treatment of organic contaminants under visible light irradiation.

Keywords: Nb_2O_5 , Heterogeneous photocatalysis, Peroxymonosulfate (PMS), Visible radiation, Caffeic acid.

Introdução

A presença de poluentes orgânicos recalcitrantes em corpos hídricos, responsáveis pela poluição, eutrofização e desequilíbrios na vida aquática, tem motivado a busca por tecnologias avançadas de oxidação capazes de promover sua degradação de forma eficiente. Dentre essas substâncias, destaca-se o ácido cafeico, um dos principais compostos fenólicos presentes nas águas residuárias da agroindústria do café (1-3). Nesse contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em processos fotocatalíticos heterogêneos apresenta-se como uma alternativa viável, uma vez que a luz solar pode ser utilizada como fonte de

energia para a fotoativação dos semicondutores empregados (4-6). Ademais, a utilização de semicondutores na fotoativação do peroximonossulfato (PMS), agente oxidante, tem recebido atenção crescente nos últimos anos, devido à sua capacidade de gerar radicais altamente reativos para a remoção de poluentes orgânicos (7).

Outrossim, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem despertado interesse devido à sua elevada estabilidade térmica e química, as quais permitem sua recuperação e reuso, além de sua ampla disponibilidade no território brasileiro (8). No entanto, seu elevado *bandgap* (~3,4 eV) e a rápida recombinação das cargas fotogeradas limitam sua eficiência

sob luz visível (VIS), exigindo modificações estruturais ou estratégias de acoplamento com agentes oxidantes para aprimorar seu desempenho fotocatalítico (9). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a avaliação de materiais à base de Nb_2O_5 , sintetizados pelo método hidrotérmico e calcinados a 200 °C e 400 °C, para a ativação fotoassistida do peroximonossulfato (PMS), utilizado como agente oxidante no processo de fotodegradação do ácido cafeico sob radiação visível.

Experimental

Reagentes Químicos

Como precursor dos materiais semicondutores a base de nióbio foi utilizado o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (CBMM) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 30 % v/v) (Synth). Já para o processo de degradação foram utilizados: o ácido cafeico ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ - $\geq 98,0$ %) (Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - 99,8 %) (Neon) e o peroximonossulfato (PMS) (Sigma-Aldrich).

Síntese dos Fotocatalisadores

A síntese, utilizando o método peroxo oxidante (OPM) sob tratamento hidrotérmico, foi realizada em um reator hidrotérmico com controle interno de temperatura. Como precursores, foram utilizados o oxalato amoniacal de nióbio e o peróxido de hidrogênio, na razão molar de 1 mol de Nb para 10 mols de H_2O_2 . Para a síntese do Nb_2O_5 , preparou-se inicialmente uma solução de oxalato amoniacal de nióbio em água destilada, mantida sob agitação até a completa dissolução do precursor. Em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio à solução, visando manter a proporção molar mencionada. É importante ressaltar que, após a adição do H_2O_2 , observou-se a formação de uma solução amarelada, indicando a formação do complexo de peroxo de nióbio.

Posteriormente, a solução resultante foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE) com capacidade de 130 mL e inserida no reator hidrotérmico. A temperatura foi ajustada para 120 °C (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min) e mantida por 12 horas, sob agitação constante. Ao final desse processo, o precipitado foi separado por centrifugação a 8500 rpm durante 10 minutos, utilizando-se uma centrífuga Hettich, modelo Rotina 380. Em seguida, o material foi seco por 24 horas a 70 °C em estufa e triturado em almofariz de ágata. Por fim, o Nb_2O_5 também foi calcinado a 200 °C e 400 °C (com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min) por 2 horas em forno mufla. Os materiais foram nomeados de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$ (material não calcinado), $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/400^\circ\text{C}$.

Caracterização dos Materiais

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por Difração de Raios X (DRX), com o objetivo de identificar

as fases cristalinas presentes após os tratamentos térmicos. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para avaliar grupos funcionais superficiais, desidroxilação e a remoção de resíduos orgânicos oriundos do precursor. As propriedades ópticas foram determinadas por Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS), e os valores de *bandgap* foram estimados por meio da análise dos gráficos de Tauc. A geração de espécies reativas, em especial os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), foi investigada por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), utilizando um espectrômetro Bruker EMX Plus (banda X, ~9,8 GHz) sob irradiação com luz visível ($\lambda = 457$ nm). As amostras foram preparadas com 10 mg do fotocatalisador em suspensão, 10 μL de DMPO como agente capturador de radicais, e 10 μL de PMS, sendo irradiadas por 1 minuto. Após esse período, 50 μL da amostra foram transferidos para um capilar de vidro, selados e analisados imediatamente.

Fotodegradação do Ácido Cafeico

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em triplicata, utilizando béqueres de borossilicato de 100 mL, contendo 10 mL de uma solução de ácido cafeico na concentração de 10 ppm. Em cada ensaio, foram adicionados 10 mg de fotocatalisador. Antes da irradiação, as amostras foram mantidas sob agitação constante em ambiente escuro por 1 hora, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção e minimizar a influência da adsorção na avaliação da atividade fotocatalítica.

Após essa etapa inicial, foram adicionados 6,5 mg de peroximonossulfato (PMS, Sigma-Aldrich), correspondente a aproximadamente 1 mM, iniciando-se a exposição à radiação visível. A irradiação foi conduzida com o uso de uma lâmpada LED Kessil (*PhotoReaction Lighting*, modelo PR160L), com comprimento de onda fixado em 456 nm. As medições de absorbância foram realizadas nos tempos de 0, 5, 10, 15 e 20 minutos. Antes de cada leitura, as amostras foram centrifugadas a 8500 rpm durante 5 minutos. Finalmente, o material que apresentou a melhor atividade fotocatalítica foi submetido a testes de reuso, também realizados em triplicata.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Materiais

Os difratogramas de raios X (DRX) foram realizados para avaliar as fases cristalinas dos materiais sintetizados pelo método hidrotérmico. Assim, observa-se na Figura 1 que os materiais sintetizados pelo método dos peróxidos oxidantes e submetidos ao tratamento hidrotérmico apresentaram picos em $2\theta = 22,7^\circ$, $35,5^\circ$, $46,7^\circ$ e $55,5^\circ$, característicos dos planos cristalográficos (001), (101), (002) e (102), respectivamente, correspondentes à fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 (JCPDS #07-0061) (10). Já os picos em $2\theta = 13,0^\circ$

e 26,8° são atribuídos ao pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (11). É importante ressaltar que os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico e calcinados a 200 °C e 400 °C não apresentaram mudanças significativas na estrutura. No entanto, observou-se uma redução na intensidade dos picos atribuídos ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com o aumento da temperatura, indicando a remoção gradual da água estrutural presente no composto.

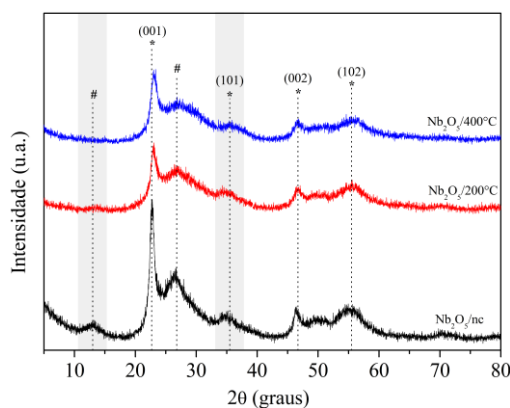


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200 °C e 400 °C: (*) picos da fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 e (#) picos do pentóxido de nióbio hidratado.

Os Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos materiais estão representados na Figura 2, na qual é possível observar uma ampla banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento das ligações O–H, indicando a presença de grupos hidroxila superficiais e/ou água de hidratação fisissorvida (12-13). Todavia, com o aumento da temperatura de tratamento térmico nas amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/400^\circ\text{C}$, observa-se uma redução significativa da intensidade dessas bandas, sugerindo a desidroxilação progressiva da superfície, devido à condensação dos grupos –OH em ligações Nb–O–Nb, formando estruturas mais ordenadas e densas (14).

Além disso, a banda centrada em 1387 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação angular ($\delta(\text{OH})$) de grupos hidroxila ou de água fisissorvida, cuja intensidade também decresce com o aumento da temperatura de calcinação. Tal comportamento reforça o processo de desidroxilação superficial. Já as bandas observadas nas regiões de 1687 cm^{-1} e 1717 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos carbonílicos ($\nu\text{C}=\text{O}$), provenientes do precursor oxalato amoniacal de nióbio, os quais são progressivamente eliminados com o aumento da temperatura de calcinação. Logo, a redução dessas bandas nas amostras tratadas a 200 °C e 400 °C evidencia a decomposição térmica dos resíduos orgânicos remanescentes do precursor.

Finalmente, as bandas intensas na região de 500 a 1000 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento dos grupos Nb=O (terminais) e Nb–O–Nb (ponte), característicos de unidades estruturais NbO_6 octaédricas. A presença de múltiplas bandas nesta região sugere uma distribuição estrutural heterogênea, compatível com diferentes comprimentos e ângulos de ligação Nb–O–Nb, como ocorre na fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 (TT- Nb_2O_5) (JCPDS #07-0061) (12),(15-16).

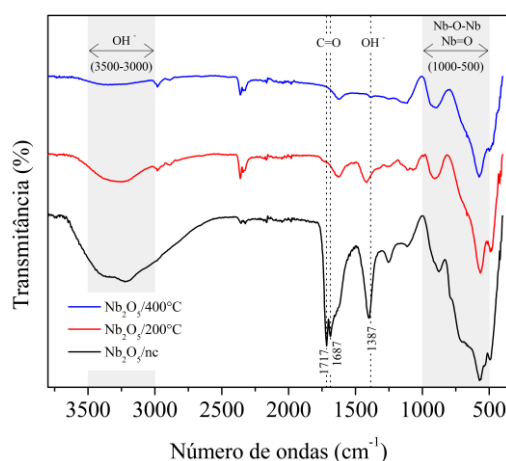


Figura 2. Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.

As propriedades ópticas dos materiais sintetizados foram investigadas por Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS). Na Figura 3, observa-se a variação da refletância em função do comprimento de onda. Esses dados foram convertidos para a função de Kubelka–Munk, visando à estimativa da energia de *bandgap* óptico (E_g), considerando a proporcionalidade com a absorbância aparente. Conforme mostrado na Equação 1 abaixo, a função de Kubelka–Munk relaciona a refletância difusa (R) ao comportamento de absorção do material ($F(R)$):

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{Eq. 1}$$

Ademais, a curva de refletância difusa (Figura 3) evidencia que todos os materiais apresentam absorção significativa na região do ultravioleta, com uma redução abrupta da refletância a partir de 400 nm. Esse comportamento é característico de semicondutores com *band gap* localizado na faixa do ultravioleta (UV) próximo ao visível, característico de materiais como Nb_2O_5 , cuja estrutura semicondutora de *band gap* indireto proporciona absorção óptica no intervalo UV-VIS (17).

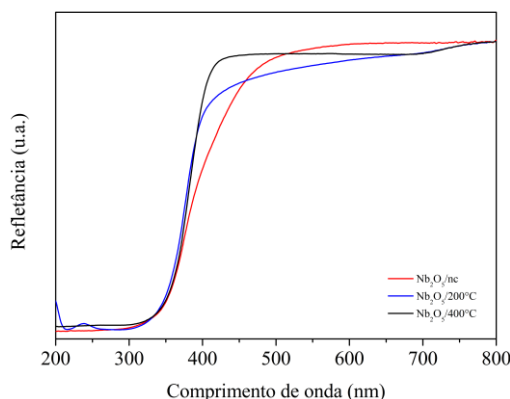


Figura 3. Espectros de refletância difusa das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.

A análise dos gráficos de Tauc (Figura 4) possibilitou a determinação dos valores de E_g , assumindo uma transição eletrônica indireta, em consonância com a literatura para o Nb₂O₅ (17).

Portanto, observa-se que a amostra Nb₂O₅ não calcinada apresentou um E_g de 3,14 eV, valor típico para o material em sua forma hidratada ou parcialmente amorfa. Com o tratamento térmico a 200 °C, há um aumento do *band gap* para 3,20 eV, acompanhado pela presença de uma transição secundária em 4,25 eV, o que pode indicar a coexistência de diferentes domínios estruturais ou estados intermediários gerados pelo processo térmico, possivelmente associados a alterações na cristalinidade ou na densidade de defeitos eletrônicos. Já para a amostra calcinada a 400 °C, o valor de E_g diminui levemente para 3,15 eV, o que pode estar relacionado à maior cristalização da fase Nb₂O₅ e à diminuição de imperfeições estruturais. Esse comportamento não linear do *gap* em função da temperatura de calcinação reforça a sensibilidade das propriedades ópticas do Nb₂O₅ às condições de síntese e tratamento térmico.

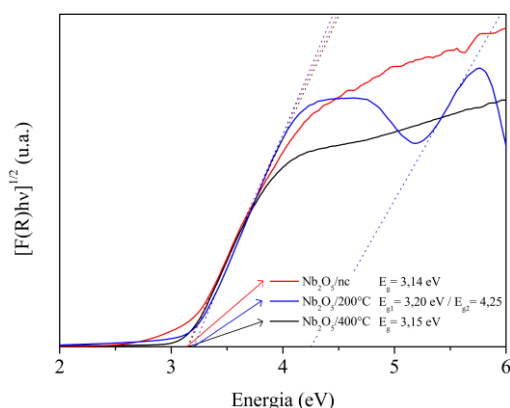


Figura 4. Gráfico de Tauc para estimativa da energia de gap (E_g) óptico das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.

Os Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) são mostrados na Figura 5. São evidentes as transições ressonantes para Nb₂O₅/200°C com PMS, as quais possuem um padrão de intensidade de 1:2:2:1 (18-19), característico do aduto de *spin* formado pela reação entre o DMPO e o •OH. Essa espécie é visível, também, na ausência de PMS, porém com menor intensidade. Isso indica que a adição do PMS aumenta a quantidade desses radicais no meio reacional, contribuindo para a rápida degradação do ácido cafeico. A geração de •OH foi consideravelmente menor no material Nb₂O₅/nc, comparado ao Nb₂O₅/200°C, mesmo na presença de PMS. Isso evidencia a distinta capacidade desses dois fotocatalisadores em promover a ativação do peroximonossulfato. Ademais, como não foram detectados radicais sulfato (•SO₄⁻), propõe-se que o mecanismo predominante ocorra por meio de transferência eletrônica direta entre o semicondutor e o peroximonossulfato (PMS), promovendo sua ativação e resultando na geração preferencial de radicais hidroxila (•OH). Dessa maneira, essa transferência eletrônica induz a clivagem da ligação peróxido presente no PMS, sem a formação significativa de •SO₄⁻, favorecendo uma via reacional dominada por •OH.

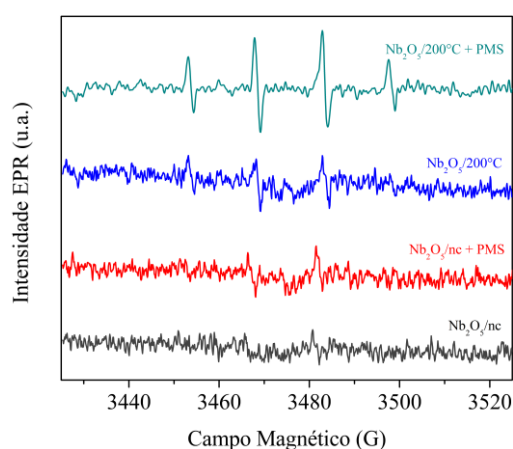


Figura 5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C, com e sem a presença de PMS.

Fotodegradação do Ácido Cafeico

Os testes de degradação conduzidos com ácido cafeico permitiram avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de Nb₂O₅ sintetizadas sob diferentes condições térmicas. Conforme apresentado na Figura 6, observa-se que os materiais Nb₂O₅/200°C e Nb₂O₅/400°C, na presença de PMS e sob radiação visível (VIS), promoveram degradação superior a 90% em apenas 5 minutos de exposição à luz. Esse comportamento está diretamente correlacionado com os resultados obtidos por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), os quais evidenciaram que

o material Nb_2O_5 calcinado a 200°C apresenta maior capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), com destaque para os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os espectros revelaram sinais intensos e bem definidos do aduto DMPO- $\bullet\text{OH}$, com padrão de intensidade 1:2:2:1, característico da interação entre o radical e o agente capturador de *spin* DMPO, confirmando a formação eficiente dessas espécies oxidantes.

Assim, considerando a elevada eficiência de degradação observada para o Nb_2O_5 calcinado a 200°C , aliada ao menor consumo energético necessário para sua síntese em comparação com a amostra calcinada a 400°C , os esforços de análise e otimização subsequentes foram direcionados ao fotocatalisador tratado termicamente a 200°C .

Ainda de acordo com a Figura 6, é importante ressaltar que os resultados demonstram ser essencial a presença simultânea do semicondutor, do oxidante (PMS) e da radiação visível (VIS) para maximizar a geração de espécies reativas e, consequentemente, alcançar a degradação mais eficiente do ácido cafeico.

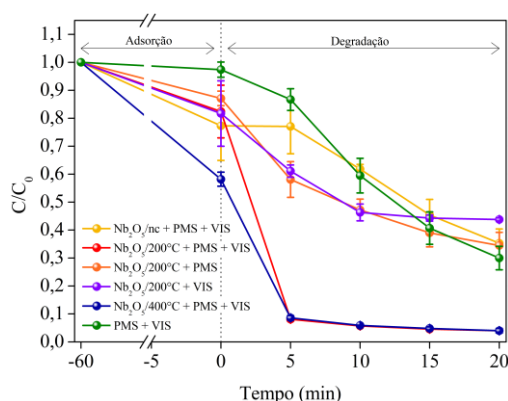


Figura 6. Cinéticas de degradação das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200°C e 400°C e comparação do melhor desempenho ($\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$) sob diferentes condições de reação.

Com base nos resultados de degradação, avaliou-se também a possibilidade de reduzir a quantidade de PMS utilizada no sistema para aproximadamente 3,0 mg, o que representa uma diminuição de cerca de 53,8 % em relação à condição inicial (6,5 mg). Logo, observa-se na Figura 7 que, mesmo com a menor concentração do oxidante, a degradação do ácido cafeico manteve-se elevada. Após 20 minutos de exposição à radiação visível, a eficiência permaneceu superior a 94 %, sugerindo que o processo pode ser otimizado, mantendo-se elevada eficiência fotocatalítica com menor consumo de reagentes.

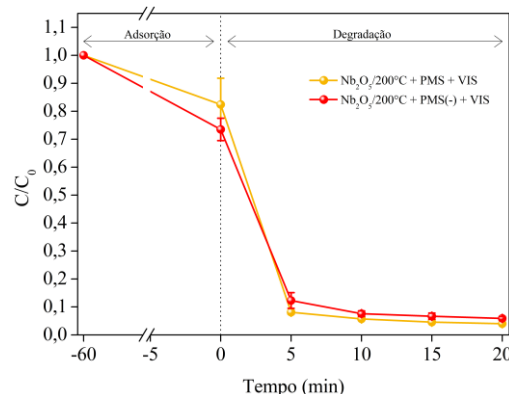


Figura 7. Cinéticas de degradação das amostras de Nb_2O_5 calcinado a 200°C com o teor padrão de PMS inicial e o teor de PMS reduzido.

Os testes de reuso apresentados na Figura 8 demonstraram a estabilidade do material Nb_2O_5 calcinado a 200°C ao longo de quatro ciclos consecutivos, sem perdas significativas de eficiência. A leve redução observada pode estar relacionada à perda de parte do material durante as etapas de separação, especialmente no líquido descartado após a centrifugação. Esses resultados reforçam, portanto, a viabilidade do uso do $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ como fotocatalisador reutilizável em processos de degradação de contaminantes orgânicos.

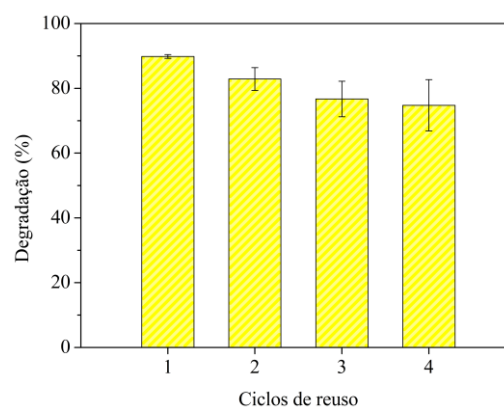


Figura 8. Testes de reuso da amostra de Nb_2O_5 calcinado a 200°C , com PMS reduzido e radiação visível ($\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C} + \text{PMS}(-) + \text{VIS}$).

A elevada atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 calcinado a 200°C pode ser atribuída também à formação de complexos de superfície com o ácido cafeico, favorecendo o mecanismo de transferência de carga do ligante para o semicondutor (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*, LMCT). Outrossim, estudos mostram que, devido à presença de grupos fenólicos e carboxílicos conjugados, o ácido cafeico pode atuar como ligante, possibilitando a transferência de elétrons para a banda de condução do Nb_2O_5 . Esse processo

amplia a absorção na região do visível e contribui para a ativação do semicondutor. Dessa forma, o ácido cafeico também pode exercer o papel de fotossensibilizador, facilitando a excitação do sistema catalítico sob luz visível (20-21).

Conclusões

O Nb₂O₅ calcinado a 200 °C apresentou desempenho fotocatalítico elevado para degradação do ácido cafeico, alcançando remoção superior a 90% em apenas 5 minutos e mantendo boa estabilidade ao longo de múltiplos ciclos. A ativação do PMS ocorreu predominantemente via geração de radicais hidroxila (•OH), conforme evidenciado pelos dados de RPE, enquanto a interação com o ácido cafeico favoreceu a fotoativação por meio do mecanismo de transferência de carga do ligante para o semicondutor (LMCT). Esses resultados destacam o potencial do material como fotocatalisador eficiente e reutilizável para o tratamento de contaminantes orgânicos sob radiação visível.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro por meio do processo nº 2022/02980-1, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

Referências

1. F. Venditti; F. Cuomo; A. Ceglie; P. Avino; M. V. Russo; F. Lopez, *Langmuir* **2015**, 31(12), 3627–3634.
2. E. Yáñez; P. Santander; D. Contreras; J. Yáñez; L. Cornejo; H. D. Mansilla, *J. Environ. Sci. Health A* **2016**, 51(1), 78–85.
3. A. Belay, *Int. J. Biophys.* **2012**, 2(2), 12–17.
4. A. Houas; H. Lachheb; M. Ksibi; E. Elaloui; C. Guillard; J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, 31, 145–157.
5. W. S. Koe; J. W. Lee; W. C. Chong; Y. L. Pang; L. C. Sim, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27, 2522–2565.
6. S. Ahmed; M. G. Rasul; W. N. Martens; R. Brown; M. A. Hashib, *Desalination* **2010**, 261(1–2), 3–18.
7. J. Wang; S. Wang, *Chem. Eng. J.* **2018**, 334, 1502–1517.
8. A. G. S. Prado; L. B. Bolzon; C. P. Pedroso; A. O. Moura; L. L. Costa, *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, 82(3–4), 219–224.
9. O. F. Lopes; V. R. de Mendonça; F. B. F. Silva; E. C. Paris; C. Ribeiro, *Quím. Nova* **2015**, 38(1), 106–117.
10. International Centre for Diffraction Data, *Powder Diffraction File No. 28-0317*, ICDD, Swarthmore, PA, **2001**.
11. T. Murayama; J. Chen; J. Hirata; K. Matsumoto; W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4250–4257.
12. J. M. Jehng; I. E. Wachs, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100–107.
13. M. A. Souza; M. P. Bernardo; H. O. Alves; C. P. M. Silva; A. O. T. Patrocínio; O. F. Lopes, *J. Braz. Chem. Soc.* **2024**, 35(5), e20230169.
14. B. X. Huang et al., *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2571–2577.
15. C. Nico; T. Monteiro; M.P.F. Graça, *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 80, 1–37.
16. G. M. Wang; Y. F. Jia; B. Tang; F. Yang; M. Zhong; Q. J. Liu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2021**, 130, 105831.
17. R. C. Carvalho; M. E. V. Mendonça; M. S. Tavares; E. Moreira; D. L. Azevedo, *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, 163, 110549.
18. X. Zheng; X. Niu; D. Zhang; M. Lv; X. Ye; J. Ma; Z. Lin; M. Fu, *Chem. Eng. J.* **2022**, 429, 132323.
19. K. Hou; Z. Pi; F. Yao; B. Wu; L. He; X. Li; D. Wang; H. Dong; Q. Yang, *Chem. Eng. J.* **2021**, 407, 127078.
20. M. V. Dozzi; E. Selli, *Catal. Today* **2014**, 230, 9–17.
21. T. Sugimoto; S. Muramatsu; K. Ishigaki; H. Sakata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, 116, 183–186.