

Óxidos de Cério e Nióbio Puros e Mistos Sintetizados pelos Métodos Pechini e Quitosana: Efeitos das Propriedades na Fotodegradação do Azul de Metileno

Thatiane Veríssimo dos Santos Martins¹, Dhara Beatriz de Amorim Pryston¹, Igor Matheus de Amorim Silva¹, Wemerson do Nascimento Silva¹, Renato da Silva Ferreira¹, Mario R. Meneghetti¹, Simoni M. Plentz Meneghetti^{1*}

¹ Group of Catalysis and Chemical Reactivity, Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n°, Maceió-AL – 57072-970, Brazil
² Technology Center, Federal University of Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n°, Maceió-AL – 57072-970, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO - Uma série de óxidos de cério-niônio puros e mistos foram sintetizados e caracterizados por meio da complexação metal-quitosana e métodos Pechini. Em materiais derivados de Pechini, o aumento do teor de nióbio reduziu o parâmetro de rede devido a distorções estruturais, enquanto amostras à base de quitosana apresentaram alterações menos consistentes. Testes fotocatalíticos para degradação do azul de metileno sob luz visível mostraram atividade aumentada com redução da banda proibida, atingindo até 84% para óxidos mistos e 99% para óxidos de nióbio puros, influenciados também pela acidez da superfície. De modo geral, o método de síntese afetou as propriedades do material, com amostras estruturalmente semelhantes apresentando comportamento óptico-eletrônico comparável.

Palavras-chave: *Método Pechini, Método da Quitosana, Fotocatálise Heterogênea, Óxidos Mistos de Ce/Nb e Fotodegradação do Azul de Metileno*

ABSTRACT - A series of pure and mixed cerium-niobium oxides were synthesized via metal-chitosan complexation and Pechini methods and characterized. In Pechini-derived materials, increasing niobium content reduced the lattice parameter due to structural distortions, while chitosan-based samples showed less consistent changes. Photocatalytic tests for methylene blue degradation under visible light showed enhanced activity with reduced bandgap, reaching up to 84% for mixed oxides and 99% for pure niobium oxides, influenced also by surface acidity. Overall, synthesis method affected material properties, with structurally similar samples showing comparable optical-electronic behavior.

Keywords *Pechini method, Chitosan method, Heterogeneous photocatalysis, Ce/Nb mixed oxides and Methylene blue degradation.*

Introdução

Óxidos de cério e nióbio se destacam por seu desempenho em reações como desidrogenação oxidativa de propano (1) e redução de NO com NH₃ (SCR) (2).

O óxido de cério (CeO₂), com estrutura cúbica do tipo fluorita, apresenta estabilidade química, alta capacidade de armazenamento/liberação de oxigênio e ciclo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺. É um semicondutor do tipo p (banda proibida ~3,0 eV) (3,4-6). O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), um semicondutor do tipo n (banda proibida ~3,4 eV), combina forte comportamento redox com a acidez de Brønsted e Lewis, permitindo aplicações na degradação de poluentes e na produção de hidrogênio (7–11).

A combinação de CeO₂ e Nb₂O₅ produz óxidos mistos com nanoestruturas, acidez superficial e propriedades optoeletrônicas aprimoradas.

Nesse contexto método Pechini oferece baixo custo, composição homogênea e condições amenas. Envolve (i)

complexação de cátions metálicos com ácido cítrico e (ii) polimerização com polióis como o etilenoglicol, seguido de tratamento térmico (12-14). Estudos recentes propõem a substituição do etilenoglicol por glicerol, um subproduto do biodiesel, promovendo sua valorização em meio à crescente produção de biodiesel (15–17). Já a complexação metal-quitosana permite a fabricação de estruturas híbridas porosas após a remoção do biopolímero. Obtida a partir de resíduos de crustáceos, a quitosana é biodegradável, atóxica e abundante, reforçando seu apelo sustentável (18–20).

Até o momento, nenhum estudo relatou a fotodegradação do azul de metileno (AM) utilizando óxidos sintetizados por Pechini e a complexação metal-quitosana. As principais contribuições incluem (i) o estudo sistemático da dopagem de Nb em baixa concentração (<25% Nb₂O₅) (4,39–40) e (ii) o desenvolvimento de protocolos de síntese mais ecológicos como alternativas aos métodos hidrotérmicos (21) e baseados em etilenoglicol (22).

Experimental

2. Materiais e métodos

Dois métodos de síntese foram empregados: a rota metal-quitosana e o método Pechini modificado. No método da quitosana, a quitosana foi dissolvida em ácido acético e complexada com precursores metálicos, seguida de precipitação com NH_4OH . No método Pechini, complexos metálicos foram formados e polimerizados com glicerol. Todos os materiais foram calcinados em duas etapas: primeiro a 280–350 °C e depois a 550 °C. Os catalisadores foram nomeados com base no método (Qui ou Pech) e no teor de Nb (5–25% em peso), ver Tabela 1. As caracterizações incluíram DRX com refinamento de Rietveld, análise de superfície BET/BJH, Raman, UV-Vis DRS, MEV e TPD- NH_3 . A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação com azul de metileno (MB) sob lâmpada de vapor de sódio (incidência máxima de 939 nm), com equilíbrio de adsorção prévio no escuro. A eficiência da degradação foi calculada ao longo de 70 minutos de irradiação.

Tabela 1. Código dos catalisadores sintetizados.

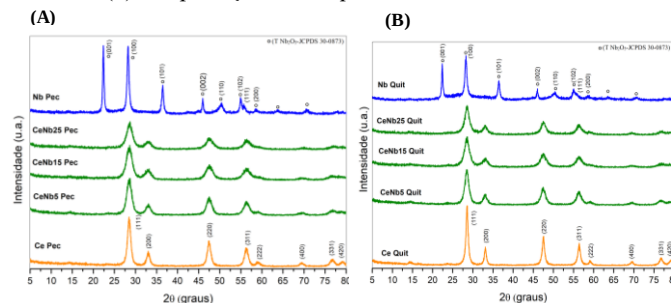
Catalisador/ Método	Código
CeO_2 / Pechini	Ce Pec
Nb_2O_5 / Pechini	Nb Pec
CeO_2 / Pechini	CeNb5Pec
CeO_2 / Pechini	CeNb15Pec
CeO_2 / Pechini	CeNb25Pec
CeO_2 / Quitosana	Ce Qui
Nb_2O_5 / Quitosana	Nb Qui
CeO_2 / Quitosana	CeNb5 Qui
CeO_2 / Quitosana	CeNb15 Qui
CeO_2 / Quitosana	CeNb25 Qui

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os padrões de DRX (Fig. 1) mostram os perfis estruturais dos catalisadores de CeO_2 , Nb_2O_5 e CeNb sintetizados pelos métodos Pechini e metal-quitosana. Para óxidos de cério, ambos os métodos de síntese levaram a materiais policristalinos com uma estrutura FCC do tipo fluorita (CaF_2 , JCPDS 34-0394), conforme evidenciado pelos planos de difração típicos (111), (200), (220), etc. Ce(Qui) exibiu picos mais nítidos do que Ce(Pech), indicando maior cristalinidade e aglomeração de cristalitos. O refinamento de Rietveld revelou desvios na intensidade dos picos em Ce(Pech), sugerindo desordem estrutural, que também afetou a área de superfície (Tabela 2).

Figura 1- Padrões de DRX para os sistemas pelo (a) método de Pechini e (b) complexação metal-quitosana.



Para óxidos de nióbio, os padrões de DRX indicaram uma predominância da fase ortorrômbica $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, com frações menores de $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ — 6,4% em Nb_2O_5 (Pech) e 4,9% em Nb_2O_5 (Qui). E $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ é frequentemente considerado uma forma menos cristalina estabilizada por defeitos (15,23–25).

Em sistemas CeNb, apenas picos de fluorita CeO_2 foram detectados, sugerindo alta dispersão de nióbio na matriz de cério. O alargamento dos picos foi atribuído ao menor tamanho do cristalito e possivelmente a fases amorfas. O refinamento de Rietveld confirmou que o aumento do Nb causou uma redução no parâmetro de rede a (por exemplo, de 5,41751 Å para 5,4073 Å), indicando distorção de rede.

As propriedades texturais dos estudos foram avaliadas por fissorção de N_2 . Os valores de área superficial específica (S_{BET}) não seguem uma tendência única entre os métodos de síntese avaliados, provavelmente devido à complexidade dos materiais.

Tabela 2. Análise das isotermas de adsorção–dessorção de N_2 dos óxidos estudados.

Materiais	$a_{\text{SBET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Ce (Pec)	70,6	0,161
Ce (Qui)	32,98	0,045
Nb (Pec)	48,55	0,127
Nb (Qui)	56,28	0,167
CeNb5 (Pec)	95,19	0,181
CeNb5 (Qui)	59,73	0,058
CeNb15 (Pec)	55,36	0,156
CeNb15 (Qui)	69,99	0,110
CeNb25 (Pec)	56,13	0,100
CeNb25 (Qui)	66,39	0,132

* S_{BET} , BET área superficial específica; V_p , volume de poro; D_{BJH} , diâmetro de poro. As áreas superficiais específicas, volumes e diâmetros de poros foram obtidos pelas equações BET e BJH.

Ce(Pec) exibiu maior área que Ce(Qui), ao passo que o inverso foi observado para Nb(Pech) e Nb(Qui). Verificou-se também que o aumento do teor de Nb nos

óxidos mistos obtido pelo método Pechini levou à redução da área, atribuída à obstrução de poros pela inserção de Nb no espaço interparticular. Essa diminuição foi ainda mais significativa nos óxidos obtidos via quitosana (6, 27). Acredita-se que a melhor variedade das espécies promovidas pelo método Pechini contribui para as diferenças texturais observadas (15, 28).

Os espectros de Raman dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 2. Ce(Pech) e Ce(Qui) exibem uma banda em $\sim 468 \text{ cm}^{-1}$, associada à vibração F2g, correspondente ao estiramento simétrico das ligações Ce–O. Já Nb(Pech) e Nb(Qui) apresentam uma banda larga em $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento das pontes Nb–O–Nb no octaedro NbO₆ distorcido, típico do ácido nióbico (3,29). Bandas de baixa intensidade e ampla largura de banda na região de baixos números de onda indicam modos de flexão das ligações Nb–O–Nb, enquanto um sinal em $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ é relacionado ao modo de estiramento simétrico das espécies superficiais (3,30,31).

Nos óxidos mistos, observe-se uma banda em $\sim 468 \text{ cm}^{-1}$ semelhante aos óxidos de cério puros; no entanto, a adição de Nb enfraquece esse sinal, possivelmente devido à redução no tamanho dos nanocristais (3,30). Esse efeito é mais pronunciado nos materiais obtidos pelo método metal–quitosana. Estudos indicam que a inserção de íons Nb⁵⁺ na rede de cério provoca redução de intensidade e deslocamentos das bandas para frequências menores, associadas à expansão da célula unitária. A dispersão simétrica dos modos A1g, Eg e F2g permite o aparecimento do modo TO duplamente degenerado, típico do grupo Oh⁵, relacionado ao estiramento longitudinal da ligação O–Ce (32). Além disso, bandas em ~ 321 e $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à presença de Nb, com intensificação proporcional ao teor de nióbio nos óxidos mistos (3).

Figura 2. Espectros de espalhamento Raman.

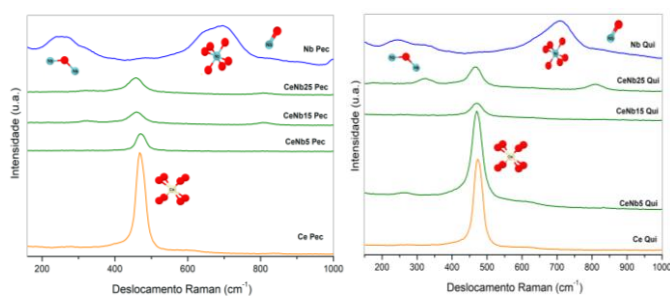
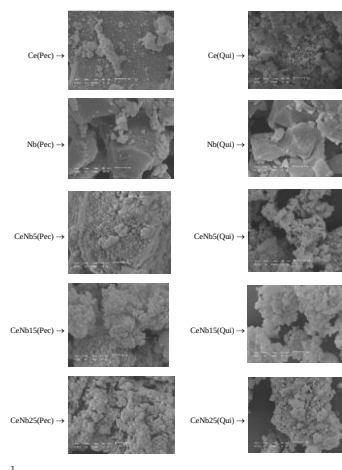


Figura 3. MEV imagens de (Pec), Nb(Pec), CeNb(Pec), Ce(Qui), Nb(Qui) e CeNb(Qui).

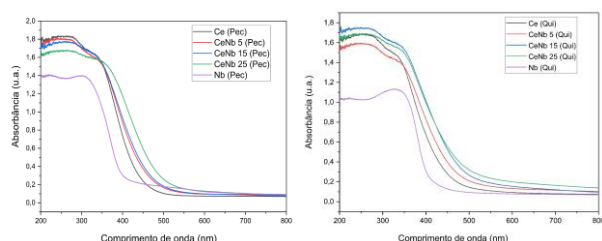


Na Figura 3 são apresentadas as imagens de MEV. Os materiais Ce(Pech) e Ce(Chit) apresentam formas esféricas, embora com contornos irregulares, formando pequenos aglomerados de partículas. Para Nb₂O₅(Pech) e Nb₂O₅(Qui) indicaram morfologias semelhantes, com estruturas no formato de blocos e superfícies irregulares (33). Nos óxidos mistos CeNb, independentemente da rota de síntese, as amostras preservaram morfologia semelhante à do CeO₂. No entanto, a incorporação de nióbio aumentou a dispersão das partículas, indicando que o Nb influencia o arranjo estrutural, possivelmente alterando a sinterização.

Ademais, a eficiência fotocatalítica dos materiais está fortemente relacionada à sua capacidade de absorver luz (34). Assim, a espectroscopia de refletância difusa (UV-vis (DRS)) foi utilizada para investigar as características eletrônicas dos materiais (Figura 4) e estimar os valores das lacunas de banda, calculando por extrapolação linear pelo método de Tauc (Tabela 3).

Os espectros indicados na Figura 4 indicam que, para Ce(Pec) e Ce(Qui), a maior intensidade de concentração ocorre entre 530 e 335 nm, atribuída à deslocação de carga do VB dos íons O²⁻ (2p) para o CB de Ce⁴⁺ (4f) (35-36). Para Nb(Pec) e Nb(Qui) (Figuras 4), a região mais intensa encontra-se entre 460 e 306 nm, baixa transferência de carga do topo do VB dos íons O²⁻ (2p) para o CB de Nb⁵⁺ (orbitais 4d e 5d) (37).

Figura 4. Espectros de reflectância difusa para Ce(Pec); Nb(Pec) e CeNb(Pec); Ce(Qui), Nb (Qui) e CeNb(Qui).



Nos óxidos mistos CeNb(Pech) e CeNb(Qui), o aumento do teor de Nb alterou as propriedades óptico-eletrônicas do CeO₂, deslocando o sinal de absorção para o visível ($\lambda > 400$ nm) (Tabela 5). Esse comportamento está associado ao processo de transferência de carga favorecido pela sobreposição orbital entre os íons dopantes (Nb⁵⁺) e os íons centrais, mediada por espécies O²⁻. Tal modificação sugere o potencial desses materiais para fotocatalise heterogênea causada por luz visível.

Tabela 5. Valores de *bandgap* para os sistemas estudados.

Amostra	Bandgap (eV)
Ce Pec	2,61
Nb Pec	2,90
CeNb5Pec	2,50
CeNb15Pec	2,48
CeNb25Pec	2,35
Ce Qui	2,64
Nb Qui	2,94
CeNb5 Qui	2,40
CeNb15 Qui	2,26
CeNb25 Qui	2,19

A Tabela 6 resume os dados das análises de TPD-CO₂ e TPD-NH₃, utilizados para avaliar os sítios básicos e ácidos das amostras.

Tabela 6. Quantidade de sítios ácidos e básicos para os sistemas estudados.

Materiais	Sítios básicos (mmol CO ₂ g ⁻¹)	Sítios ácidos (mmol NH ₃ g ⁻¹)			
		Total	Fracos	Médios	Fortes
Ce Pec	21	318	27,6	45,8	26,6
Nb Pec	7	433	2,1	53,6	44,3
CeNb5 Pec	8	410	9,9	58,0	32,0

CeNb5 Pec	10	931	7,3	45,1	47,7
CeNb5 Pec	13	830	4,4	39,1	56,5
Ce Qui	34	331	6,2	61,5	32,5
Nb Qui	7	417	7,2	30,7	61,4
CeNb5 Qui	31	727	6,4	57,9	35,7
CeNb15 Qui	25	521	10,7	44,4	45,0
CeNb Qui	16	710	5,2	27,1	67,4

A adsorção de CO₂ revelou sítios básicos associados principalmente à presença de Ce, cuja basicidade diminui com a adição de Nb₂O₅ nos óxidos mistos. Quanto à acidez, Nb(Pech) e Nb(Qui) tiveram maior acidez, com predominância de sítios médios e fortes, enquanto Ce(Pech) e Ce(Qui) exibiram sítios predominantemente fracos a médios. O aumento do teor de Nb₂O₅ em CeNb(Pech) e CeNb.

Testes Fotocatalíticos

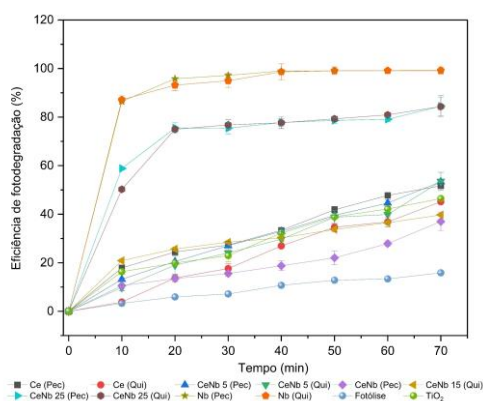
Os materiais obtidos foram aplicados na fotodegradação do azul de metileno (MB, [MB] = $2,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) sob irradiação de luz visível. A degradação foi monitorada pela redução da banda de absorção em 664 nm, atribuída ao MB, com atuação de espécies reativas de oxigênio (ROS) geradas no processo fotocatalítico (38,34). Anteriormente à irradiação, os sistemas foram submetidos a agitação por 60 minutos no escuro para permitir a adsorção do corante na superfície dos fotocatalisadores.

Conforme amplamente descrito na literatura, a fotodegradação do azul de metileno (MB) ocorre via duas rotas principais: clivagem do grupo cromóforo e N-desmetilação. A clivagem envolve a ruptura dos anéis aromáticos conjugados, enquanto a N-desmetilação remove grupos metila ligados ao cromóforo. Nos materiais Nb(Pec) e Nb(Qui), a N-desmetilação predominante, resultando na formação de compostos análogos (Azure B, A, C e Tionina), com localização do pico de absorção de 664 nm para menores comprimentos de onda. Já nos sistemas Ce(Pec), Ce(Qui) e mistos CeNb(Pec)/CeNb(Qui), a clivagem do cromóforo foi dominante, sendo mais favorável por promover a destruição completa dos anéis aromáticos e prevenir subprodutos tóxicos.

Embora Nb(Pec) e Nb(Qui) tenham apresentado as maiores eficiências fotocatalíticas (Figura 10), observaram-

se bandas residuais associadas à formação de Azure C (618 nm) e Tionina (601 nm), indicativas de manutenção do anel tiazínico, tóxicos. A alta eficiência desses materiais não está diretamente relacionada ao *bandgap* (2,90 e 2,94 eV), mas à alta acidez superficial (433 e 417 mmol $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$), com predominância de sítios ácidos médios a fortes. Em fotocatalise heterogênea a acidez superficial dos materiais atua na adsorção de moléculas de água na superfície dos materiais para formação de espécies ROS e na adsorção das moléculas de azul de metileno promovendo a oxidação direta das moléculas do corante, e, consequentemente sua fotodegradação (38). Neste estudo, observamos que o aumento da acidez superficial elevou a eficiência fotocatalítica dos materiais.

Figura 10. Eficiência fotocatalítica alcançada com os óxidos estudados.

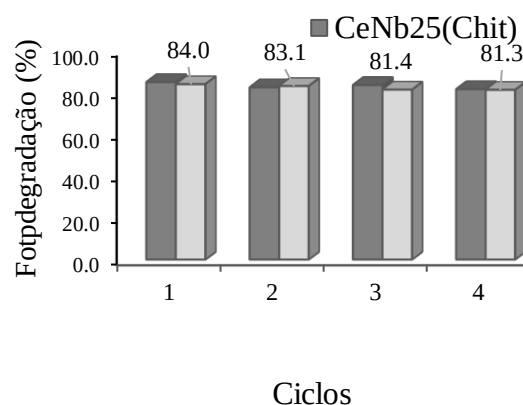


Os óxidos mistos CeNb25(Qui) e CeNb25(Pec) também obtiveram altas eficiências (84,4 e 84,3%) associadas aos menores valores de *bandgap* (2,35 e 2,19 eV) e alta acidez (710 e 830 mmol $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$), sem formação de produtos da rota de N-desmetilação. Outros sistemas como CeNb5 e CeNb15 apresentaram eficiências moderadas (37–53%), consistentemente com seus *bandgaps*. Ce(Pech) mostrou maior eficiência que Ce(Chit), possivelmente devido à maior área superficial (70,6 vs. 33,0 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), favorecendo a adsorção e a geração de espécies reativas de oxigênio. Nestes casos, a predominância de sítios ácidos de média força reforça o papel eficaz da acidez forte na atividade fotocatalítica.

Na fotocatalise heterogênea, a capacidade de recuperar e reutilizar catalisadores desempenha um papel fundamental na viabilização desses processos. Como o

objetivo do estudo é o de avaliar heterojunções CeNb na fotodegradação de MB, foi selecionado a heterojunção mais eficiente para realização de ensaios de reuso. A Figura 12 apresenta os ciclos de reutilização realizados com CeNb25(Chit) e CeNb25(Pech), mostrando que ambos mantiveram atividade fotocatalítica acima de 80% ao longo de quatro ciclos consecutivos de reutilização. Este resultado destaca a estabilidade química e a eficiência fotocatalítica desses materiais, indicando seu potencial para aplicações industriais na remoção de poluentes orgânicos e outros processos catalíticos. A atividade sustentada ao longo de múltiplos ciclos ressalta a robustez dos materiais sob uso repetido, demonstrando resistência à desativação catalítica, fatores críticos para aplicações de catalisadores em larga escala (39).

Figura 12. Eficiência fotocatalítica para quatro ciclos usando CeNb25(Chit) e CeNb25(Pech).



Conclusões

As rotas de síntese influenciaram propriedades estruturais, texturais e óptico-eletrônicas. A atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno sob luz visível foi favorecida pela redução dos *bandgaps*, em alguns casos, pela acidez superficial. Os materiais estudados são eficazes sob luz UV-vis, degradando o corante em 70 minutos sem aquecimento ou reagentes adicionais. Por fim, os resultados demonstram que as heterojunções baseadas em CeNb apresentam elevado potencial como fotocatalisadores eficientes para aplicações em remediação ambiental.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FINEP, FAPEAL.

Referências

1. R. You, X. Zhang, L. Luo, Y. Pan, H. Pan, J. Yang, L. Wu, X. Zheng, Y. Jin, W., *J. Catal.* **2017**, 348, 189–199.
2. R. Qu, X. Gao, K. Cen, J. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, 142–143, 290–297.
3. D. Stošić, S. Bennici, V. Rakić, A. Auroux, *Catal. Today*, **2012**, 192, 160–168.
4. B. Mohanty, A. Chattopadhyay, J. Nayak, J. *Alloys Compd.* **2021**, 850, 156735.
5. J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, J. Liu, *Chin. J. Catal.* **2019**, 40, 1438–1487.
6. K. Razmgar, M. Altarawneh, I. Oluwoye, G. Senanayake, *Mol. Catal.* **2022**, 518, 112083.
7. C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro, S. Caporali, F. Bossola, *ChemSusChem* **2018**, 11, 3649–3660.
8. K. Su, H. Liu, Z. Gao, P. Fornasiero, F. Wang, *Adv. Sci.* **2021**, 8, 2003156.
9. F. Wang, H.-Z. Wu, C.-L. Liu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, *Carbohydr. Res.* **2013**, 368, 78–83.
10. Y. Shan, Z. Zheng, J. Liu, Y. Yang, Z. Li, Z. Huang, D. Jiang, *Npj Comput. Mater.* **2017**, 3, 11.
11. K. Omata, T. Nambu, *Appl. Catal., A* **2020**, 607, 117812.
12. Y. Wang, H. Li, D. Huang, X. Wang, L. Cai, Y. Chen, W. Wang, Y. Song, G. Han, B. Zhen, *Sci. Semicond. Process.* **2020**, 137, 106188.
13. A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horiz.* **2016**, 3, 91–112.
14. L. Dimesso, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 1–22.
15. T.V. Dos Santos, D.B.A. Pryston, G.C. Assis, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, *Catal. Today* **2021**, 379, 62–69.
16. S. Ao, L.A. Alghamdi, T. Kress, M. Selvaraj, G. Halder, A.E.H. Wheatley, S., *Fuel* **2023**, 345, 128190.
17. G. Balotin, J. De Almeida, R.M. Da Silva, W.A. Carvalho, C.T. Carvalho, R. Rodrigues, *Mol. Catal.* **2023**, 538, 112976.
18. A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* **2004**, 55, 77–93.
19. G.D.B. Nuernberg, E.L. Foletto, L.F.D. Probst, C.E.M. Campos, N.L.V. Carreño, M.A. Moreira, *Chem. Eng. J.* **2012**, 193–194, 211–214.
20. T.P. Braga, E.C.C. Gomes, A.F.D. Sousa, N.L.V. Carreño, E. Longhinotti, A. Valentini, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355, 860–866.
21. M. Erculano Da Fonseca, G. De Freitas Batista, T. Alves Dos Santos Lima, M.C. Pereira, R.V. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2025**, 391, 113608.
22. J.V. Reis, T.C.P. Pereira, T.H.A. Teles, A.B. França, J.D.A. Bellido, F.L. Naves, E.P. *Mater. Lett.* **2018**, 227, 261–263.
23. R.A. Rani, A.S. Zoofakar, A.P. O'Mullane, M.W. Austin, K. Kalantar-Zadeh, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 215683–15703.
24. A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, 2, 219–224.
25. Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, S. Chi Edman Tsang, *Nano Rev.* **2012**, 3, 17631.
26. B. Zhang, L. Deng, M. Liebau, Y. Ren, C. Luo, B. Liu, S. Zhang, R. Gläser, *Journal of Rare Earths* **2022**, 40, 1535–1545.
27. T. Shittu, M. Altarawneh, *Nanotechnol. Rev.* **2021**, 11, 191–203.
28. T.V.D.S. Martins, D.B.D.A. Pryston, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, *Catalysts* **2023**, 13, 285.
29. R.M. Pittman, A.T. Bell, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12178–12185.
30. L. Wolski, K. Sobańska, A. Walkowiak, K. Akhmetova, J. Gryboś, M. Frankowski, M. Ziolek, P. Pietrzyk, *J. Hazard. Mater.* **2021**, 415, 125665.
31. E.I. García-López, A. Genco, V. Lagostina, M.C. Paganini, G. Marci, *Catal. Today*, **2023**, 423, 114283.
32. C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, M.V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 20834–20849.
33. O. Aalling-Frederiksen, M. Juelsholt, A.S. Anker, K.M.Ø. Jensen, *Nanoscale* **2021**, 13, 8087–8097.

-
34. I.M. De Amorim Silva, G.C. De Assis, C.J. Giertyas, J.H. Bortoluzzi, T.G. Dos Santos, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, *Water Air Soil Pollut.* **2023**, 234, 367.
35. K. Amarsingh Bhabu, J. Theerthagiri, J. Madhavan, T. Balu, G. Muralidharan, T.R. Rajasekaran, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, 27, 1566–1573.
36. A. El-Habib, M. Addou, A. Aouni, M. Diani, J. Zimou, M. Bouachri, B. Brioual, R.F. Allah, Z. Rossi, M. Jbilou, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022, 145, 106631.
37. P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O. Omotola, O.J. Oyewola, *Results Eng.* **2022**, 16, 100678.
38. G.C. Assis, I.M.A. Silva, T.V. Dos Santos, M.R. Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, *J. Photochem. Photobiol. A* **2021**, 407, 113035.
39. A. Alanazi, F. Abdulaziz, *Int. J. Biol. Macromol.* **283**, 283, 137303.