



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM)

PAULO HENRIQUE HORTA NUNES

**Avaliação do efeito piezoelétrico no desempenho fotocatalítico
de amostras de niobato de bismuto**

Uberlândia-MG

2025

PAULO HENRIQUE HORTA NUNES

**Avaliação do efeito piezoelétrico no desempenho fotocatalítico
de amostras de niobato de bismuto**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, na área de concentração Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia – MG

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

N972 2025	Nunes, Paulo Henrique Horta, 1998- Avaliação do efeito piezoelétrico no desempenho fotocatalítico de amostras de niobato de bismuto [recurso eletrônico] / Paulo Henrique Horta Nunes. - 2025. Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.79 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações. 1. Química. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo, 1983-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título. CDU: 54
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 406, PPGQUI				
Data:	Quatorze de fevereiro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	8h30	Hora de encerramento:	11:20
Matrícula do Discente:	12312QMI006				
Nome do Discente:	Paulo Henrique Horta Nunes				
Título do Trabalho:	Avaliação do efeito piezoelétrico no desempenho fotocatalítico de amostras de niobato de bismuto				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e caracterização de óxidos semicondutores nanoestruturados com aplicação voltada ao tratamento fotocatalítico de efluentes e águas residuárias, conversão de energia solar, células fotoeletroquímicas, fotossíntese artificial e outras aplicações tecnológicas				
ODS	ODS 6 - Água potável e saneamento: garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos. ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos.				

Reuniu-se, por webconferência, pelo *link*: <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3a6V4Vpf-SwYAt9IGBww0XOnvgU9WjiqCLliEEMuBzqrk1%40thread.tacv2/1738951903673?context=%7B%22Tid%22%3A%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2C%22Oid%22%3A%22244beae2-a3e1-4a65-8320-88b2e06d3952%22%7D>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Renata Cristina de Lima**, da Universidade Federal de Uberlândia - UFU/IQUFU; **Marcio Cesar Pereira**, da Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri; e **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Antonio Otavio de Toledo**

Patrocínio, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2025, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2025, às 11:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcio César Pereira, Usuário Externo**, em 14/02/2025, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6096321** e o código CRC **71F2E719**.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, aos meus pais, Cláudio e Flávia, por todo o apoio, confiança, ensinamentos, amizade, amor e suporte que sempre me deram. Vocês foram minha base sólida em cada passo desta jornada. Agradeço profundamente por cada sacrifício que fizeram, por cada gesto de carinho e por sempre acreditarem em mim, mesmo nos momentos mais difíceis.

À toda a minha família, em especial aos meus avós Maria Auxiliadora e Epaminondas (*in memoriam*) por serem exemplos durante toda a minha vida, pelo apoio e pelo amor que sempre me deram. Vocês são, e sempre serão, fontes inesgotáveis de inspiração para mim.

Ao estimado orientador, Professor Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, pela orientação, confiança, amizade e oportunidade concedidas a mim ao longo da realização deste trabalho. Seu exemplo como cientista e pessoa foi uma fonte constante de inspiração, incentivando-me a dedicar o melhor de mim durante todo esse período.

Aos meus caros amigos, em especial Lucas, Thales e Túlio, por todos momentos de descontração, pelo apoio e ânimo que me proporcionaram neste trajeto.

A todos os colegas e amigos do LAFOT-CM, pelo companheirismo, apoio e pelos momentos de descontração.

Aos membros da banca, por aceitarem participar desta importante etapa e pelas contribuições a serem realizadas para o trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química-UFU pelo apoio estrutural e intelectual disponibilizada.

À CAPES-PROEX, ao CNPQ e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Resumo

Devido à vasta gama de impactos ambientais causados pelo uso desenfreado de combustíveis fósseis, a busca por fontes energéticas limpas vem se tornando cada vez mais relevante. Em especial, o aproveitamento da energia solar por meio da técnica de fotocatalise ganha destaque, por possibilitar a degradação de compostos poluentes e a produção de combustíveis limpos. A piezofotocatalise surge como um campo emergente neste contexto, possibilitando o aumento da eficiência fotocatalítica a partir da utilização de materiais piezoelétricos, capazes de gerar um campo elétrico a partir de perturbações mecânicas em sua estrutura, contribuindo para uma maior estabilização dos pares e^-/h^+ . Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da ativação piezoelétrica sobre o desempenho fotocatalítico de amostras de niobato de bismuto (BiNbO_4) sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional. Os materiais foram preparados em diferentes valores de pH, partindo-se de quantidades estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e oxalato amoniacal de nióbio que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico a 200 °C e 24 horas e posterior calcinação a 500 e 700 °C. Os diferentes valores de pH utilizados na síntese dos materiais resultam na obtenção de diferentes fases cristalinas. À pH 8 e calcinação à 500 °C, observa-se a formação preferencial da fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$. Já a 700 °C uma mistura de fases entre $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ é observada. Os ensaios piezofotocatalíticos revelaram uma maior ativação piezoelétrica para a amostra pH 8 700 °C, que obteve um aumento de 96% na velocidade de degradação de azul de metileno em relação à fotocatalise convencional, assim como um aumento de cerca de oito vezes na velocidade de foto-oxidação de metanol. Análises de EPR revelaram que o mecanismo fotocatalítico primário de oxidação direta do substrato é majoritário na amostra, o que corrobora com os ensaios fotocatalíticos. Além disso, esta amostra também obteve 422% de aumento na velocidade de degradação do contaminante emergente fipronil, e uma produção de H_2 de $130,64 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, por via piezofotocatalítica, evidenciando a potencialidade do fotocatalisador para aplicações ambientais e energéticas.

Palavras-chave: BiNbO_4 , niobato de bismuto, conversão de energia, fotocatalise, piezofotocatalise, produção de hidrogênio.

Abstract

Due to the wide range of environmental impacts caused by the rampant use of fossil fuels, the search for clean energy sources has become increasingly relevant. In particular, the use of solar energy through the photocatalysis technique has gained prominence, as it enables the degradation of pollutant compounds and the production of clean fuels. Piezophotocatalysis surges as an emerging field in this context, enabling the increase in photocatalytic efficiency through the use of piezoelectric materials, capable of generating an electric field from mechanical disturbances in their structure, contributing to a greater stabilization of the e^-/h^+ pairs. Thus, the present work aims to evaluate the effect of piezoelectric activation on the photocatalytic performance of bismuth niobate (BiNbO_4) samples synthesized by the hydrothermal method. The materials were prepared at different pH values, starting from stoichiometric amounts of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and niobium ammonium oxalate that were subjected to hydrothermal treatment at 200 °C and 24 hours and subsequent calcination at 500 and 700 °C. At pH 8 and calcination at 500°C, the preferential formation of the α - BiNbO_4 phase is observed, while at 700°C, a mixture of phases between α - BiNbO_4 and $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ is obtained. Piezophotocatalytic tests revealed a higher piezoelectric activation for the pH 8 700 °C sample, which obtained a 96% increase in the degradation rate of methylene blue, compared to regular photocatalysis, as well as an increase of approximately eight times in the oxidation rate of methanol. EPR analyses revealed that the primary photocatalytic mechanism is the major activation pathway in the sample. In addition, this sample also exhibited a 422% increase in the degradation rate of the emerging contaminant fipronil, and an H_2 production of $130.64 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, via the piezophotocatalytic pathway, evidencing its potential for both environmental and energetic applications.

Keywords: BiNbO_4 , bismuth niobate, energy conversion, photocatalysis, piezophotocatalysis, hydrogen production.

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	13
3.	Metodologia Experimental	13
3.1.	Síntese hidrotérmica de amostras de niobato de bismuto	13
3.2.	Ensaio fotocatalítico e piezofotocatalítico	14
3.2.1.	Fotodegradação de azul de metileno	15
3.2.2.	Foto-oxidação de metanol	16
3.2.3.	Fotodeposição de platina metálica como co-catalisador	17
3.2.4.	Ensaio de produção de H ₂	17
3.2.5.	Fotodegradação de contaminante emergente Fipronil	18
3.3.	Caracterizações	18
3.3.1.	Difratometria de raios X (DRX)	18
3.3.2.	Espectroscopia Raman	19
3.3.3.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	19
3.3.4.	Análise de área superficial específica pelo método B.E.T.	19
3.3.5.	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	20
3.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
3.3.7.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	20
3.3.8.	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	20
4.	Resultados e discussões	21
4.1.	Efeito do pH de síntese e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais e morfológicas das amostras sintetizadas	21
4.2.	Ensaio fotocatalítico e avaliação do mecanismo de degradação primário das amostras.....	39
5.	Conclusões	51
6.	Referências Bibliográficas	52

1. Introdução

Desde o seu surgimento no planeta, a espécie humana demonstrou uma dependência quase que inerente a fontes de energia naturais para seu desenvolvimento. Em seus momentos iniciais, a energia química presente na madeira iluminou e aqueceu as primeiras moradias, como também possibilitou afastar potenciais predadores e cozinhar alimentos. Após a revolução industrial, a energia proveniente de combustíveis fósseis, como o carvão mineral, petróleo e gás natural, possibilitou a operação de máquinas e motores, contribuindo de maneira expressiva na construção do mundo moderno e possibilitando a expansão e o desenvolvimento humano ao longo de todo planeta. No entanto, torna-se evidente que a utilização em larga escala e concomitante dependência destes combustíveis, que ainda suprem cerca de 80% da demanda energética global, acarretam em diversos impactos negativos para o meio ambiente, principalmente referentes à liberação de quantidades maciças de gases poluentes e potencializadores do efeito estufa derivados da queima exacerbada dos combustíveis supracitados (ENERGY INSTITUTE, 2024; RITCHIE *et al*, 2020).

O aumento populacional e de processos industriais acarreta em uma demanda crescente de energia. Em 2024 o crescimento estimado no consumo de energia elétrica foi de 4% globalmente, o maior desde 2007, conforme informado pela *International Energy Agency* (IEA), esperando-se, também, um crescimento similar para o ano de 2025. (IEA, 2024). Além disso, conforme informado no relatório de 2023 sobre mudanças climáticas, emitido pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), desde o início dos anos 1750, as concentrações atmosféricas dos principais gases de efeito estufa, como o CO₂, CH₄ e N₂O apresentaram aumento drástico de 47%, 156% e 23%, respectivamente, superando em muito as concentrações consideradas naturais para estes gases (IPCC, 2023).

Como consequência, um constante aumento nas temperaturas globais vem sendo registrado. A temperatura média no período entre os anos de 2011-2020 atingiu valores 1,1 °C acima da média obtida no período de 1850-1900. Concomitantemente, um aumento expressivo no nível dos oceanos, causado principalmente pelo degelo de glaciares, também vem sendo observado, onde a

taxa de aumento do nível médio do mar, de 1,3 mm ao ano observados no período de 1901 até 1971, passou para 3,7 mm por ano no período de 2006 até 2018, obtendo um aumento de quase 3 vezes (IPCC, 2023).

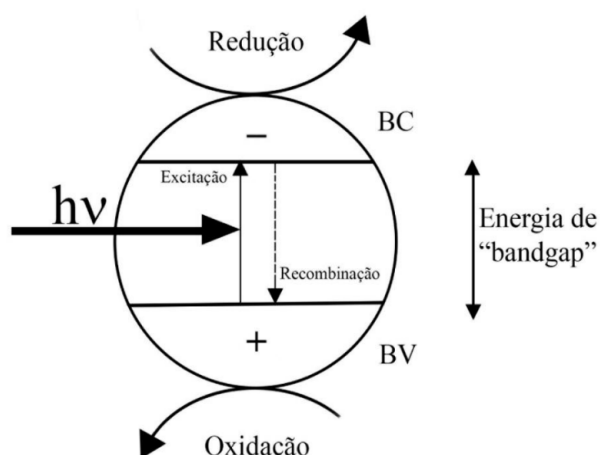
Os impactos ambientais supracitados, somados à característica finita dos combustíveis fósseis, põe em evidência a inabilidade destes em abastecer energeticamente o planeta a longo prazo. Devido a isso, diversas estratégias vêm sendo adotadas para minimizar a emissão destes gases poluentes, com um enfoque voltado para a disseminação e aprimoramento de fontes de energia limpas e renováveis (IEA, 2024; ØSTERGAARD, *et al.*, 2022). Estas fontes energéticas apresentam uma potencial solução para a problemática ambiental causada pelos combustíveis fósseis, devido a possibilidade de suprir uma porção significativa da matriz energética sem emissões de gases poluentes. Nos últimos anos a aplicabilidade destas fontes renováveis vem ganhando cada vez mais presença no cenário mundial, em que, em especial, o Brasil representa um exemplo a ser seguido. Em 2024 a matriz energética do país passou a ser 49,1% composta de fontes renováveis, como a biomassa de cana de açúcar, a energia hidroelétrica, eólica e solar (EPE; MME, 2024). O potencial energético das fontes renováveis no mundo, apesar de suprirem somente cerca de 14% da matriz energética global, vem também apresentando um crescimento considerável nos últimos anos, com estimativas de que até 2030 a capacidade de geração de energia advinda de fontes renováveis aumente em cerca de 2,7 vezes (IEA, 2024).

Apesar das energias renováveis em geral serem um grande atrativo para a remediação da situação ambiental do planeta, a energia solar merece lugar de destaque dentre as demais. Quando comparada em termos de potencial energético às outras fontes renováveis, a energia solar emerge como uma alternativa promissora para o suprimento energético das necessidades atuais e futuras da sociedade, com um potencial energético anual de cerca de 173.000 TW de energia, valor muito superior ao consumo esperado para o ano de 2040 (aproximadamente 40 TW) (KIM *et al.*, 2019; MEGÍA *et al.*, 2021; FENG *et al.*, 2022). Em contrapartida, a captação eficaz desta energia, comumente realizada a partir de painéis fotovoltaicos, ainda encontra limitações atreladas à sua intermitência característica, fazendo com que a captação desta energia em

períodos noturnos seja extremamente dificultada, tornando-se necessárias estratégias de armazenamento adicionais que permitam a utilização plena desta energia (LI *et al.*, 2017; YOSHIKAWA *et al.*, 2017; NAYAK *et al.*, 2019; HASAN, *et al.*, 2023).

Neste contexto, a técnica de fotocatalise heterogênea apresenta uma alternativa promissora para esta problemática, fornecendo uma possibilidade eficiente para a armazenagem da energia solar através da geração de espécies químicas de teor energético elevado, por meio de reações fotoinduzidas catalisadas por materiais semicondutores. A Figura 1 ilustra o princípio de funcionamento básico da fotocatalise. Os materiais semicondutores em geral são caracterizados por possuírem bandas com energias distintas em suas estruturas eletrônicas. A banda de valência (BV) é formada por orbitais moleculares totalmente ocupados por elétrons, e a banda de condução (BC) é composta por orbitais moleculares vazios. Quando estes materiais absorvem fótons com energia igual ou maior à energia de separação entre as BV e BC, denominada de *band gap* (E_g), elétrons provenientes da BV são excitados para a BC, gerando um potencial de cargas positivas, denominado de buraco (h^+), na BV. Dessa maneira, o par elétron/buraco (e^-/h^+) é capaz de promover reações de oxirredução com outras espécies químicas presentes na superfície do semicondutor (FUJISHIMA; HONDA 1972; SORDELLO *et al.*, 2022).

Figura 1: Modelo representativo dos processos fotocatalíticos principais.



Fonte: O autor, 2024.

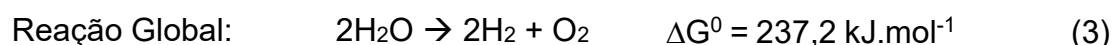
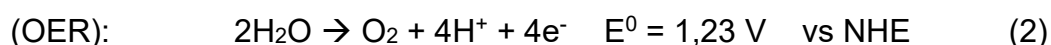
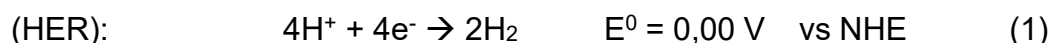
O tema ganhou proeminência após a divulgação dos estudos conduzidos por Akira Fujishima e Kenichi Honda, na década de 60 e 70 (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Devido a insurgente crise do petróleo desta época, diversas alternativas para a produção de combustíveis vinham sendo exploradas com o intuito de se encontrar alternativas viáveis ao petróleo. Em especial, estes dois pesquisadores demonstraram a possibilidade de se produzir os gases H_2 e O_2 a partir de uma célula fotoeletroquímica utilizando fotoanodos de TiO_2 para a promoção da reação de fotoclivagem da água (FUJISHIMA; HONDA, 1972; SORDELLO *et al.*, 2022). Desde então, a produção fotocatalítica de combustíveis ganhou visibilidade na literatura, onde a reação de fotoclivagem da água tem emergido como um processo de alta relevância, justamente por resultar na obtenção do gás H_2 . Especificamente, o H_2 é considerado por muitos como o combustível do futuro, dado o seu alto conteúdo energético, de cerca de 120 MJ.kg^{-1} , somado à sua combustão limpa. Comparativamente, o conteúdo energético presente na gasolina, de aproximadamente 40 MJ.kg^{-1} , evidencia o potencial de aplicação do H_2 como combustível primário, em que sua utilização disseminada contribuiria para um suprimento efetivo da matriz energética global de forma sustentável e limpa (SADEQ, *et al.*, 2024; MACHADO *et al.*, 2024; IEA, 2019).

A produção de H_2 representa uma ótima oportunidade para a aplicação da fotocatalise, uma vez que cerca de 97% de todo H_2 produzido atualmente é obtido pela reforma do metano, gerando CO_2 no processo (IEA, 2019; IRENA, 2020). No entanto, apesar de diversos trabalhos na literatura reportarem avanços contínuos na produção de H_2 à velocidades significativas (HU, *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2023; GONG *et al.*, 2024; TENG, *et al.*, 2024; LONG *et al.*, 2024; NUNES; BAHNEMANN; PATROCÍNIO, 2022), assim como a degradação eficiente de diversos compostos poluentes, como corantes, álcoois, e resíduos industriais (ALMEHIZIA *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2024; NASCIMENTO, *et al.*, 2022; MARINHO *et al.*, 2022), algumas limitações ainda impedem a aplicação da técnica de fotocatalise em maior escala.

Especificamente, a alta constante de recombinação dos pares e^-/h^+ , e consequentemente, seu curto tempo de vida, se mostra como uma das principais limitações responsáveis pela diminuição da eficiência dos processos redox de

interesse, já que grande parte dos pares e^-/h^+ formados durante a irradiação dos materiais semicondutores sofre o processo de recombinação em uma escala de tempo que varia de 10^{-9} a 10^{-12} segundos (LEE *et al.*, 2023; HERRERA *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2020). Desta maneira, grande parte do potencial fotocatalítico encontra-se ainda inexplorado, uma vez que as atividades fotocatalíticas observadas são advindas de uma parcela muito pequena quando comparada ao total de pares e^-/h^+ gerados durante o processo de excitação. Fica evidente, então, a necessidade da aplicação de estratégias adicionais com o intuito final de reduzir a velocidade de recombinação dos pares e^-/h^+ , com a finalidade de aumentar seu tempo de vida efetivo e contribuir para atividades fotocatalíticas aprimoradas.

Além disso, especificamente para o caso da produção de H_2 , limitações termodinâmicas e cinéticas também são responsáveis por suprimir grande parte da potencial eficiência do processo. Mais especificamente, a reação de fotoclivagem da água pode ser dividida em duas etapas principais, a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER), demonstradas nas Equações de 1 a 3.



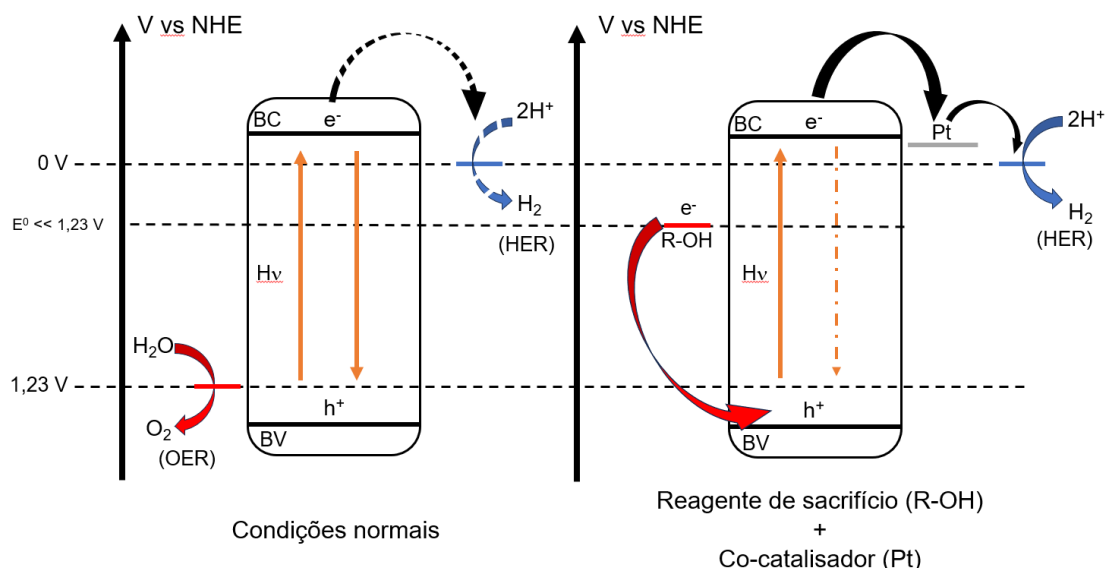
Neste contexto, a OER atua como uma etapa limitante do processo, uma vez que requer um sobrepotencial considerável de 1,23 V, assim como uma transferência simultânea de 4 prótons e 4 elétrons para ocorrer (FABRI *et al.*, 2018). Com isso, para que a evolução de H_2 ocorra de forma eficiente, tornam-se necessárias modificações na aplicação deste processo a fim de substituir a etapa OER.

Uma das estratégias mais aplicadas para se contornar essa problemática é a aplicação de composto orgânicos de fácil oxidação como reagentes de sacrifício nos processos fotocatalíticos. Estes reagentes, comumente chamados de *hole scavengers*, atuam como capturadores primários dos h^+ fotogerados,

sendo prontamente oxidados pelo mesmo, substituindo a reação de oxidação da água pela sua oxidação própria, que requer condições termodinâmicas e cinéticas muito mais brandas, permitindo que o processo ocorra de maneira mais eficiente (SUN *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2024; KUMARAVEL *et al.*, 2019). Em especial, trabalhos publicados na literatura reportam a aplicação de diversos compostos de fácil mineralização como álcoois (WANG *et al.*, 2022; XING *et al.*, 2024), ácidos carboxílicos (WANG, *et al.*, 2017; ALSALKA, *et al.*, 2021), aminas (LIU *et al.*, 2021; RAZAK *et al.*, 2023) e até mesmo resíduos industriais, que podem ser seletivamente degradados em compostos de maior valor agregado com simultânea geração de H₂. Um exemplo é o uso de glicerol, um resíduo amplamente produzido a partir da indústria do biodiesel e cuja oferta excede a demanda atual (NASCIMENTO *et al.*, 2022; MARINHO *et al.*, 2022; PECORARO *et al.*, 2023).

De maneira similar, a aplicação de metais nobres como co-catalisadores possui um efeito relevante nas propriedades eletrônicas dos fotocatalisadores. Metais como a platina são geralmente depositados ou dispersos na superfície do fotocatalisador com o intuito de gerar vias alternativas para a evolução de H₂, atuando como aceptores primários dos elétrons fotogerados e sendo responsáveis pelo direcionamento destes para a redução dos prótons no meio reacional e subsequente produção de H₂, contribuindo para uma separação de cargas mais eficiente, reduzindo as velocidades de recombinação das cargas fotogeradas (HEZAJI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2022). A Figura 2 exemplifica o funcionamento dos reagentes de sacrifício e da platina metálica como co-catalisador.

Figura 2: Esquema ilustrativo do funcionamento dos reagentes de sacrifício (R-OH) e co-catalisadores (Pt) e suas contribuições para a inibição da recombinação das cargas fotogeradas. Representando também os níveis energéticos das bandas do semiconductor e os potenciais redox das reações de interesse.

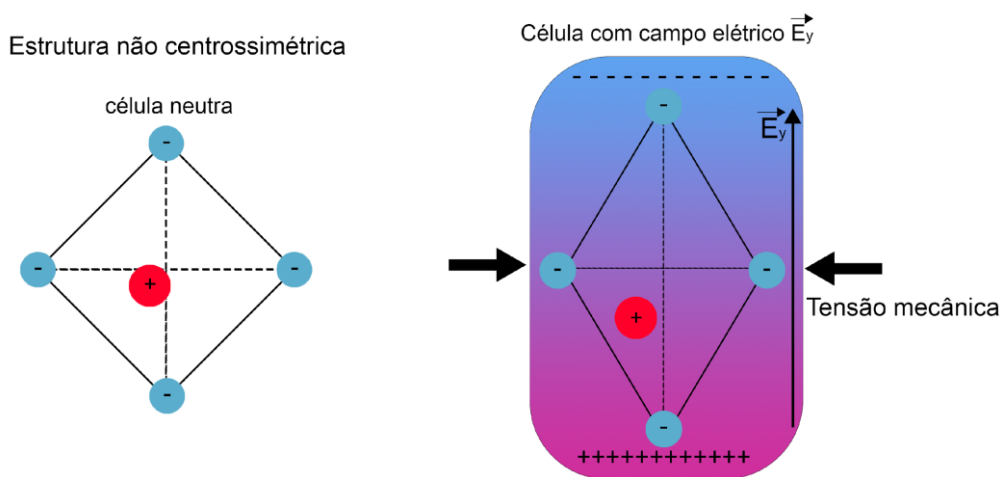


Fonte: adaptado de NASCIMENTO, L., L., 2021

Outra recente abordagem utilizada a fim de se minimizar a recombinação dos pares e^-/h^+ é a aplicação de materiais semicondutores piezoelétricos como fotocatalisadores. A piezoelectricidade se refere à propriedade de alguns materiais em converter deformações em suas estruturas cristalinas, advindos da aplicação de estresse mecânico, em fenômenos elétricos, como geração de potencial, polarizações e mais comumente, na geração de um campo elétrico (JING *et al.*, 2023; NIE *et al.*, 2021; MASEKELA *et al.*, 2023). Este fenômeno foi investigado inicialmente pelos irmãos Curie, em 1880, identificando, pela primeira vez, a geração de potenciais elétricos a partir da compressão mecânica de amostras de quartzo e tartarato de sódio e potássio, o sal de Rochelle. (CURIE, JACQUES; CURIE, PIERRE, 1880). A partir de seus estudos, os irmãos Curie, concluíram que tal fenômeno era advindo, principalmente, de assimetrias presentes nas estruturas cristalinas dos materiais, uma vez que este comportamento era exclusivamente encontrado em materiais com estruturas cristalinas sem um centro de simetria.

Desde então, diversos estudos sobre esta propriedade foram desenvolvidos, e atualmente sabe-se que a piezoelectricidade é advinda de materiais com estruturas cristalinas não-centrossimétricas, nas quais os centros de cargas positivas e negativas encontram-se levemente deslocados das posições onde existiria neutralidade elétrica, dando origem a um momento de dipolo intrínseco diferente de zero presente nestes materiais (LAY *et al.*, 2021). Um exemplo ilustrativo deste fenômeno é apresentado na Figura 3.

Figura 3: Ilustração do efeito piezoelétrico em um material hipotético



Fonte: O autor, 2024.

Esta assimetria de cargas confere a materiais semicondutores não-centrossimétricos, a possibilidade de geração simultânea de pares e^-/h^+ , mediante à irradiação suficiente de luz, juntamente à ação de um campo elétrico, ocasionado pela deformação estrutural do material. As cargas fotogeradas sob efeito do campo elétrico, apresentam maior tempo de vida e, por consequência, geram um melhor desempenho fotocatalítico (WANG *et al.*, 2025; LIU *et al.*, 2025; WU *et al.*, 2024; JING *et al.*, 2023; NIE *et al.*, 2021; MASEKELA *et al.*, 2023).

Atualmente, a aplicação de materiais piezoelétricos em reações fotoinduzidas é denominada de piezofotocatálise, justamente por fazer uso de ambos os fenômenos em aplicações extremamente similares às da fotocatalise heterogênea. Na grande maioria dos trabalhos publicados na literatura, a tensão

mecânica aplicada aos materiais de trabalho é advinda de um ultrassom com potência e frequência adequadas para distorcer a estrutura cristalina dos fotocatalisadores paralelamente à sua irradiação. Desta maneira é possível obter eficiências fotocatalíticas de produção de hidrogênio e de degradação de contaminantes vastamente superiores às aplicações puramente fotocatalíticas, conforme demonstrado por alguns trabalhos publicados na literatura.

Zhong e seus colaboradores, em 2024, apresentaram resultados promissores relativos à aplicação de heterojunções voltadas para a degradação de contaminantes emergentes por via piezofotocatalítica, a partir da obtenção de uma heterojunção de Schottky de Bi@Bi₂WO₆ partir do método solvotérmico assistido por ressonância de plasmon de superfície (ZHONG *et al.*, 2024). O material em questão foi aplicado para a degradação de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), um precursor utilizado na produção de herbicidas, pesticidas e antissépticos que possui alta toxicidade e persistência ambiental. A heterojunção apresentou uma performance piezofotocatalítica otimizada para a degradação de 2,4-DCF, atingindo 94,3% de degradação do composto em 90 min de ação conjunta de iluminação e cavitação ultrassônica, demonstrando uma eficiência de remoção 2 vezes maior que na aplicação puramente fotocatalítica e 2,1 vezes maior do que o observado para o Bi₂WO₆ puro.

De maneira similar, Sun e colaboradores, reportaram a aplicação de uma heteroestrutura ternária de Pt/BaTiO₃/Bi₂O₃ e sua aplicação na degradação de outro contaminante emergente, o antibiótico ciprofloxacino (CIP) (SUN *et al.*, 2024). O material foi preparado, inicialmente, a partir da ancoragem de BaTiO₃ e nanopartículas de platina metálica sobre microbastões de Bi₂O₃, em que o compósito obtido Pt(2%)/BaTiO₃(9%)/Bi₂O₃ obteve atividades piezofotocatalíticas aprimoradas em 8,2 e 2,4 vezes em comparação ao BaTiO₃ e Bi₂O₃ puros. O novo compósito apresentou uma degradação mais eficiente de CIP, atingindo 100% de degradação em 50 minutos de ação conjunta de luz e ultrassom, ao passo que, por via fotocatalítica, a porcentagem de degradação atingida no mesmo período foi cerca de 70%, demonstrando mais uma frente de aplicação efetiva para a técnica.

Wang e coautores reportaram a obtenção de amostras de BiFeO₃ dopadas com quantidades variadas de Cobalto (Co²⁺) e a aplicação destes

materiais para a obtenção piezofotocatalítica de H_2 , trazendo novas contribuições sobre o potencial de aplicação da piezofotocatálise na área (WANG, *et al.*, 2024). A amostra dopada com 1,8% de Co^{2+} , $Co_{1,8}-BiFeO_3$, obteve um desempenho piezofotocatalítico para a geração de H_2 de $321,9 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$ sob efeito simultâneo de irradiação luminosa e agitação por ultrassom, valor quase duas vezes superior ao observado nos ensaios fotocatalíticos ($163 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$). Observa-se um aumento considerável na eficiência dos materiais a partir da dopagem com cobalto, como também uma eficiência de separação de cargas otimizada a partir da ação do efeito sinérgico entre a geração de cargas fotocatalíticas e polarização piezoelétrica.

Outro conjunto de contribuições importantes foi realizada por Wang e seus colaboradores, por meio da síntese de $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ e sua aplicação na degradação de rodamina B e na produção de hidrogênio (WANG, *et al.*, 2024). Especificamente, o material foi obtido a partir da síntese hidrotérmica convencional e depositado em substratos de FTO. A partir dos testes piezofotocatalíticos foi observado uma redução significativa nas velocidades de recombinação do material sob ação do ultrassom, resultando em constantes de degradação de rodamina B de $0,00183 min^{-1}$ e de produção de H_2 de $411,5 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$, ambas cerca de 2 vezes superior ao obtido por via fotocatalítica. Adicionalmente, a densidade de fotocorrente observada para o material sob ação de ultrassom foi 1,7 vezes maior àquela obtida pelo material sob influência somente de irradiação luminosa.

Li e coautores reportaram a obtenção de H_2 por via piezofotocatalítica a partir de materiais baseados em uma heterojunção de seleneto de rutênio e sulfeto de cádmio (LI *et al.*, 2024). Especificamente, os autores sintetizaram amostras de $RuSe_2/CdS$ com variadas quantidades de $RuSe_2$ adicionadas, que foram avaliadas frente a produção piezofotocatalítica de H_2 sob luz solar simulada, onde a produção de H_2 observada para a amostra $RuSe_2(1,5\%)/CdS$ foi de $68,857 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$, valor quase duas vezes maior aos $33,269 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$ obtidos por via fotocatalítica, além de superar em 7,54 vezes a produção obtida pelo CdS puro. Além disso, os autores também reportaram uma obtenção de H_2 estável ao longo de sete ciclos de experimentos, ressaltando uma boa

estabilidade do composto. A Tabela 1 compila os principais resultados obtidos pelos artigos citados, assim como as condições piezofotocatalíticas aplicadas.

Tabela 1: Principais resultados obtidos pelos autores mencionados, dispondo do material aplicado, condições fotocatalíticas e principal resultado obtido.

Material	Condições fotocatalíticas	Principal resultado	Ref.
Bi@Bi ₂ WO ₆	Lâmpada de Xe 300W Ultrassom 45 kHz	94,3% de degradação de 2,4-DCF (2 vezes maior que fotocat.)	Zhong, <i>et al.</i> , 2024
Pt/BaTiO ₃ /Bi ₂ O ₃	Simulador solar 300 W Ultrassom 40 kHz (180W)	100 % de degradação de CIP em 50 minutos (42% maior que fotocat.)	Sun <i>et al.</i> , 2024
Co _{1,8} -BiFeO ₃	Lâmpada de Xe 300 W Ultrassom 40 kHz (240 W)	Produção de H ₂ de 321,9 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (2 vezes maior que fotocat.)	Wang, <i>et al.</i> , 2024
Ba _{0,7} Sr _{0,3} TiO ₃	Lâmpada de Hg 300 W Ultrassom 45 kHz (100 W)	Produção de H ₂ de 411,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (2 vezes maior que fotocat.)	Wang, <i>et al.</i> , 2024
RuSe ₂ /CdS	Lâmpada de halogeneto de metal 45 W Ultrassom	Produção de H ₂ de 68,857 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (2 vezes maior que fotocat.)	Li <i>et al.</i> , 2024

A partir da breve discussão acima, de alguns dos artigos mais recentes publicados na literatura, torna-se evidente o potencial de aplicação da piezofotocatálise no âmbito da remediação ambiental e da produção de combustíveis limpos. No entanto, a literatura apresenta ainda uma preponderância de materiais baseados em bário e bismuto, com menções escassas de outros materiais. Neste contexto, manifesta-se a necessidade de trabalhos que visam a aplicação de novos materiais com propriedades piezoelétricas em processos para remediação ambiental de caráter amplo.

Um dos sistemas ainda pouco explorados para esta finalidade é o sistema de niobatos metálicos, em especial, o niobato de bismuto (BiNbO_4). No geral, estes compostos são caracterizados como óxidos mistos de nióbio e bismuto, e são formados por octaedros de NbO_6 de vértices compartilhados, com átomos de bismuto (III) alocados nos interstícios dos octaedros. A inserção dos átomos Bi^{3+} é responsável pelo deslocamento dos átomos de Nb^{5+} , antes centrados nos octaedros, para posições não centrossimétricas, concedendo a essa classe de materiais propriedades piezoelétricas (YU *et al.*, 2021; ZHAI *et al.*, 2011).

O niobato de bismuto estequiométrico, BiNbO_4 , é geralmente obtido, e reportado na literatura, em dois polimorfos principais, α - BiNbO_4 (Ortorrômico) e β - BiNbO_4 (Triclínico). Há ainda vários outros compostos não estequiométricos com diversas fases cristalinas (ZHUK *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2009; JIN, *et al.*, 2023). Mais especificamente, a fase α - BiNbO_4 é de maior interesse para fins fotocatalíticos, principalmente devido ao seu valor de *band gap* menor, comumente reportado com valores próximos a 2,8 eV, ao passo que a fase β - BiNbO_4 possui, geralmente, valores de *band gap* de 3,1 eV (BAKIRO *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2021).

Apesar de haver relatos do uso desse semicondutor na degradação fotocatalítica de corantes, como o alaranjado de metila, e de alguns fármacos, como a rodamina B, ainda são poucos os estudos que visam a aplicação deste material para a produção de H_2 verde e na degradação de contaminantes emergentes, principalmente no âmbito da piezofotocatálise (ALCÂNTARA *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2020; HAO *et al.*, 2016).

Desta maneira, conclui-se que, frente às limitações observadas pelo suprimento energético majoritário de combustíveis fósseis, a técnica de fotocatálise apresenta uma vertente promissora para resolução de grande parte da problemática apresentada, contribuindo com soluções práticas para a degradação de compostos poluentes e na produção de H_2 , um combustível de alto potencial energético e com combustão limpa.

A piezofotocatálise apresenta-se como uma nova alternativa de aplicação para as finalidades mencionadas acima, porém, tirando proveito da ação do efeito piezoelétrico, que contribui expressivamente para atividades de

degradação e obtenção de H_2 superiores, devido, principalmente, à estabilidade adicional adquirida pelos pares e^-/h^+ fotogerados. Neste trabalho as propriedades piezofotocatalíticas do $BiNbO_4$ são exploradas pela primeira vez, buscando mostrar o potencial desse semiconductor para aplicações piezofotocatalíticas voltadas para a remediação ambiental.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese de amostras de niobato de bismuto a partir do método hidrotérmico convencional, e sua aplicação para processos piezofotocatalíticos utilizando diferentes substratos para degradação. Busca-se identificar as condições de síntese mais propícias para a maior atividade piezofotocatalítica dos materiais. Dessa maneira os objetivos específicos são:

- Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos materiais obtidos;
- Aplicação das amostras em processos piezofotocatalíticos para a degradação de azul de metileno, oxidação de metanol, produção de hidrogênio e degradação do contaminante emergente fipronil;
- Avaliação da ação do efeito piezoelétrico no desempenho de degradação de contaminantes e produção de hidrogênio das amostras;
- Avaliação do mecanismo fotocatalítico primário das amostras a partir das análises de ressonância paramagnética eletrônica, a fim de se avaliar as melhores condições de aplicação dos materiais.

3. Metodologia Experimental

3.1. Síntese hidrotérmica de amostras de niobato de bismuto

Os niobatos de bismuto foram sintetizados por meio do método hidrotérmico convencional, em que 5 mmol de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) foram solubilizados em 8 mL de uma solução HNO_3 2 mol.L⁻¹. Simultaneamente, 5 mmol de oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2](H_2O)_3$) (CBMM) foram solubilizados em 40 mL de água deionizada. Após a dissolução completa

dos precursores, a solução contendo Bi^{3+} foi adicionada gota a gota à solução contendo Nb^{5+} , formando uma suspensão de coloração branca, com $\text{pH} = 0$, que foi deixada sobre agitação vigorosa por 30 min. Após o período de agitação, a suspensão foi transferida para o reator hidrotérmico, onde permaneceu por 24 horas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, atingindo uma pressão máxima de 200 psi. Uma segunda síntese foi realizada sobre as mesmas condições, porém, o pH da suspensão gerada após a adição dos precursores foi ajustado para 8 a partir da adição de NH_4OH 1 mol.L^{-1} antes da etapa hidrotérmica. Após decorrido o tempo de síntese, os materiais resultantes foram centrifugados e lavados com água deionizada por 3 vezes e posteriormente secos em estufa à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Desta maneira foram sintetizados dois materiais distintos, denominados BiNbO_4 $\text{pH } 0$ e BiNbO_4 $\text{pH } 8$, os quais foram calcinados a 500 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas, gerando um conjunto total de seis amostras, denominadas $\text{pH } 0$ H.t., $\text{pH } 0$ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 0$ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 8$ H.t., $\text{pH } 8$ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH } 8$ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que H.t. se refere às amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico que não sofreram tratamento térmico posteriormente.

Uma síntese padrão do estado sólido adicional também foi realizada, partindo-se de 5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 3 mmol de oxalato amoniacal de nióbio, que foram adicionados a um almofariz de ágata e homogeneizados por 5 horas. Após isso, a mistura foi tratada termicamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 7 horas.

3.2. Ensaios fotocatalíticos e piezofotocatalíticos

A fim de se avaliar o efeito piezoelétrico sobre a atividade fotocatalítica dos materiais foram realizados ensaios fotocatalíticos e piezofotocatalíticos. Todos os ensaios foram conduzidos a partir de suspensões dos materiais sintetizados em um reator de borosilicato de 50 mL, conectado a um banho termostatizado ajustado em $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. A fonte de irradiação em todos os ensaios foi proveniente de uma lâmpada de Xenônio de 300 W, sob agitação magnética constante (Figura 4). A intensidade da irradiação incidente foi mantida a 100 mW.cm^{-2} , e foi medida através de um medidor de potência 1916-R (Newport) conectado a um sensor óptico 818-UV/DB (Newport).

Para os ensaios piezofotocatalíticos foi utilizado, juntamente ao reator, um processador ultrassônico de ponteira, modelo VCX130 (Sonic & Materials) de 20

kHz calibrado em 50% de amplitude (65 W), mantendo um ciclo de ativação/desativação de 15 segundos.

Figura 4: Disposição do sistema utilizado nos ensaios piezofotocatalíticos, consistindo em reator fotocatalítico, sistema de iluminação, ultrassom de ponteira e agitador magnético.



Fonte: O autor, 2024.

3.2.1. Fotodegradação de azul de metileno

Os ensaios de degradação de azul de metileno foram realizados para fins comparativos das eficiências fotocatalíticas e piezofotocatalíticas das amostras. Em todos os ensaios, 5 mg de amostra foram suspensas em 50 mL de uma solução de azul de metileno de concentração 10^{-5} mol.L⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação magnética constante no escuro por 60 minutos para garantir a adsorção do corante no material. Em seguida, a suspensão foi irradiada por 3 horas, retirando-se alíquotas de 30 em 30 min para determinação da concentração residual de azul de metileno por meio de espectrofotometria, utilizando-se de um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-

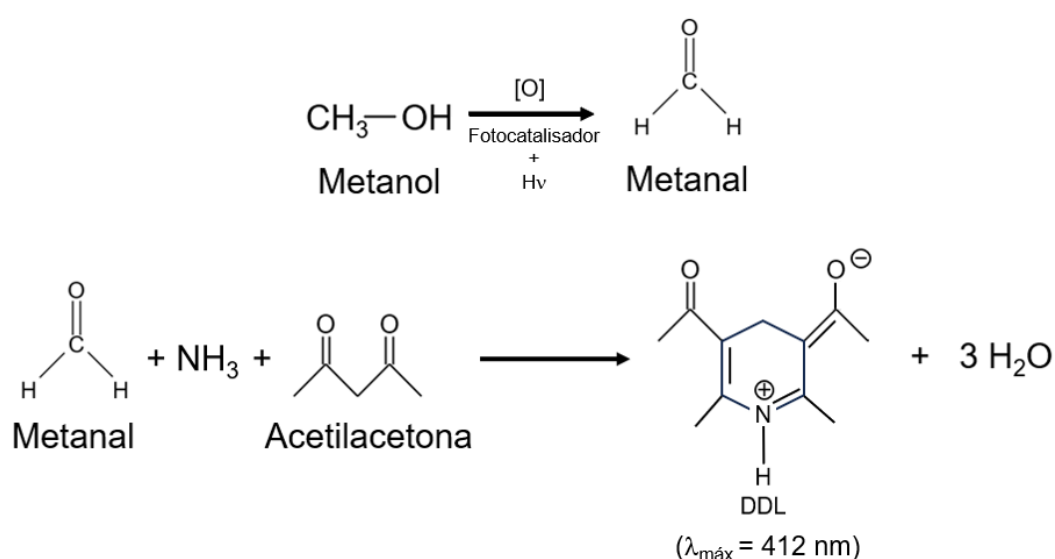
1650 PC. Os espectros foram obtidos na região de 200 a 800 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm.

As amostras que apresentaram o melhor desempenho na fotodegradação de azul de metileno foram selecionadas para a etapa de foto-oxidação de metanol.

3.2.2. Foto-oxidação de metanol

Suspensões contendo 50 mL de uma solução aquosa 10% de metanol em volume e 5 mg de cada amostra foram irradiadas por um período de 4 horas, retirando-se alíquotas de 0,3 mL de 30 em 30 minutos. As atividades fotocatalíticas foram avaliadas por meio da metodologia de Nash para a quantificação de aldeídos (NASH, 1953). Nesta metodologia, é possível realizar o acompanhamento da quantidade de metanol foto-oxidado a metanal (HCOH) a partir da reação deste com amônia e acetilacetona presentes no reagente de Nash, formando o composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (Figura 5). A partir disso, torna-se possível acompanhar a concentração de HCOH ao longo do processo, através do pico de absorção máximo do DDL, em 412 nm ($\epsilon = 6620,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Figura 5: Reações principais para formação do reagente de Nash.



Fonte: Adaptado de NUNES, B. N., 2017.

O reagente de Nash foi preparado a partir da adição de 7,5 g de acetato de amônio ($1,9 \times 10^{-2}$ mol), 0,10 mL de acetilacetona ($1,95 \times 10^{-4}$ mol), e 0,15 mL de ácido acético ($5,24 \times 10^{-4}$ mol) a um balão volumétrico de 50 mL, que teve seu volume completado com água deionizada. Assim, para cada alíquota da suspensão irradiada, foram adicionados 0,3 mL do reagente de Nash e 2,4 mL de água deionizada. As soluções resultantes foram deixadas no escuro em repouso por pelo menos 6 horas antes da análise da absorbância das mesmas por espectrometria UV-Vis. A concentração de metanal fotogerado foi obtida através da Equação 4, em que A_{412nm} é o valor de absorbância observada em 412 nm em determinado tempo, V_1 é o volume da alíquota retirada da solução irradiada (0,3 ml) e V_2 o volume de água adicionado à solução (2,4 ml).

$$[HCOH] = \frac{Abs_{412nm}}{6620,3} \cdot \frac{V_2 + 2 V_1}{V_1} \quad (4)$$

A amostra com o melhor desempenho piezofotocatalítico para a oxidação de metanol foi selecionada para as etapas de fotodeposição de platina, produção de H_2 e degradação do contaminante emergente fipronil.

3.2.3. Fotodeposição de platina metálica como co-catalisador

100 mg da amostra selecionada foram suspensas em 60 mL de uma solução aquosa contendo 10% de metanol em volume e 2 mL de uma solução de H_2PtCl_6 , de concentração 0,363 mgPt/mL, obtendo-se uma concentração final de platina metálica igual a 0,75% da massa do fotocatalisador. A suspensão foi irradiada durante 5 horas sob agitação constante. O material resultante foi centrifugado e seco em estufa a 80 °C por 12 horas.

3.2.4. Ensaios de produção de H_2

5 mg da amostra contendo platina fotodepositada foram suspensas em 50 mL de uma solução aquosa de metanol à 10% em volume, a qual foi adicionada ao reator e aerada com argônio gasoso para a remoção do ar atmosférico presente no mesmo. O reator foi então cuidadosamente selado e irradiado

durante 5 horas. Alíquotas gasosas de 500 μL foram retiradas da atmosfera do reator de 1 em 1 hora para subsequente determinação da produção de H_2 por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso, modelo Clarus 580, da marca PerkinElmer, possuindo uma coluna empacotada Porapak N, uma peneira molecular e um detector de condutividade térmica (TCD). O volume de injeção ao longo de todos os experimentos foi de 500 μL . As temperaturas de utilização do injetor, da coluna e do detector foram, respectivamente, de 120°C, 35 °C e 150 °C, utilizando o argônio como gás de arraste. Dessa forma, foi possível realizar a detecção dos gases H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O com resoluções e tempos de retenção adequados, permitindo o acompanhamento da evolução de H_2 ao longo das 5 horas de experimento.

3.2.5. Fotodegradação de contaminante emergente Fipronil

A degradação do contaminante emergente fipronil foi realizada a partir de 5 mg de amostra e 50 mL de uma solução aquosa de fipronil com concentração de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Esta concentração foi escolhida, uma vez que se assemelha as concentrações reais encontradas em corpos d'água contaminados (ALBERTO *et al.*, 2023). A solução foi então irradiada durante 4 horas, retirando-se alíquotas em intervalos regulares para determinação da concentração residual de fipronil por HPLC. As análises foram realizadas em um equipamento de modelo LC-6AD, da marca Shimadzu, equipado com um detector de arranjo de diodos (DAD), modelo SPD-M20A, Shimadzu. Uma coluna de fase reversa Phenomex C-18 (5 μm , 250x4.60 mm) foi utilizada como fase estacionária, utilizando-se de uma fase móvel composta por 75% metanol e 25% ácido acético solubilizados em água deionizada e aplicando-se uma eluição isocrática. Para cada injeção, 50 μL de amostra foram eluídos através da coluna a uma velocidade de 1 mL.min^{-1} . O tempo de retenção e o limite de quantificação foram 9,0 min e 4,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente, permitindo o acompanhamento da degradação de fipronil até 96%.

3.3. Caracterizações

3.3.1. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, da Rede de Laboratório de Multiusuários UFU (RELAM), operando com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. As análises foram todas realizadas utilizando-se de um porta-amostra de alumínio, e a uma velocidade de passo de $0,5^\circ$ por minuto, em uma faixa de 10° a 70° .

O refinamento dos dados de DRX foram realizados a partir da utilização do método de análise de perfil de Rietveld (SAKATA *et al.*, 1979) utilizando o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) e a interface EXPGUI (LARSON *et al.*, 2004; TOBY, 2001).

3.3.2. Espectroscopia Raman

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU em um espectrômetro LabRAM HR Evolution marca Horiba, utilizando um laser de excitação de 532 nm e operando em potência de 25% e grade de 600 linhas/mm. Os espectros foram obtidos pela acumulação de 8 scans no intervalo de 70 a 1000 cm^{-1} .

3.3.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo FTIR Frontier Single Range, em uma faixa de 4000 a 220 cm^{-1} . Todas as análises foram realizadas no estado sólido, utilizando um acessório de Reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.3.4. Análise de área superficial específica pelo método B.E.T.

As medidas de área superficial específica e porosidade dos materiais foram realizadas utilizando-se de um analisador de superfície da marca Quantachrome, modelo NOVAtouch LX1. Anteriormente às análises, todas as amostras foram tratadas sob vácuo à temperatura de 180°C durante 12 horas com o intuito de se remover umidade e impurezas adsorvidas. A temperatura

durante todas as medidas foi mantida a 77 K, a partir da utilização de N₂ líquido. Por fim, os parâmetros texturais dos materiais foram calculados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

3.3.5. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As análises de reflectância difusa foram obtidas a partir de um espectrofotômetro Avantes, modelo AvaSpec-ULS2048CL-EVO, acoplado a uma esfera de integração. Em todas as análises, foi utilizado sulfato de bário como referência. Os espectros das amostras foram todos obtidos na região entre 350 e 600 nm.

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens dos materiais sintetizados foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com detector de elétrons secundários, modelo Vega 3, da marca Tescan, pertencente ao laboratório da rede de multiusuários UFU (RELAM-UFU). As imagens foram todas obtidas a partir da aplicação de uma tensão de aceleração de 20,0 kV.

3.3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS foram executadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), por meio de um espectrômetro Thermo Scientific K-alpha, possuindo uma fonte monocromática de raios-X de alumínio e um analisador hemisférico de alta performance. A energia do feixe incidente foi de 1486,6 eV, e o pico residual C 1s em 284,6 eV foi adotado como padrão interno para as análises.

3.3.8. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As análises de EPR foram realizadas no laboratório de ressonância magnética, no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), por meio da colaboração com o grupo do Prof. Klaus

Krambrock, utilizando um espectrômetro MiniScope MS 400 (Magnettech, Alemanha), operando na faixa de frequências de 9 a 11 GHz e modulação do campo magnético em 100 kHz. Foram utilizados Tubos de quartzo de 0,2 x 10,0mm (Wilmad) como porta-amstras. As análises de *spin trapping* com DMPO (5,5-Dimetil-Pirrolina N-Óxido) foram realizadas a partir de suspensões de 1mL de água deionizada, metanol e acetonitrila, a partir da irradiação de uma lâmpada LED de luz branca, com irradiância total calibrada em 12 mW.cm⁻². Em todos os ensaios, foram utilizados 1 mg de amostra e DMPO em concentração de 0,3 mol.L⁻¹. As suspensões foram então irradiadas durante 20 minutos, coletando-se alíquotas em intervalos regulares para análise imediata por EPR.

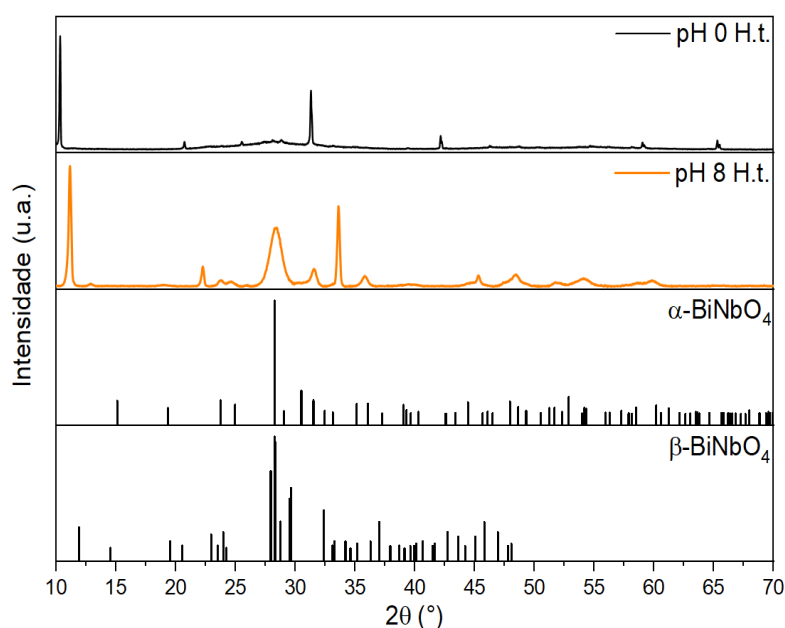
4. Resultados e Discussões

4.1. Efeito do pH de síntese e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais e morfológicas das amostras sintetizadas

A Figura 6 mostra os difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas. É possível perceber que a síntese realizada em pH 0 gerou uma amostra com baixo ordenamento estrutural à longo alcance, já que não foram identificados picos de difração referentes à nenhuma das fases específicas do BiNbO₄. Os picos estreitos de maior intensidade que aparecem no difratograma da amostra pH 0 H.t. são referentes apenas ao porta-amostra de alumínio utilizado para a análise.

Em contrapartida é possível perceber que a amostra pH 8 H.t. apresenta algum grau de ordenamento, sendo possível perceber um pico largo em $2\theta=28,3^\circ$, o que condiz com a posição dos picos principais das fases α -BiNbO₄ e β -BiNbO₄, referentes às fichas cristalográficas ICDD-01-082-0348 e ICDD-00-016-0486 respectivamente (DEVESA *et al.*, 2016; ZHUK *et al.*, 2019). Para esta amostra, os picos referentes ao porta-amostra de alumínio também podem ser identificados.

Figura 6: Difratoograma das amostras hidrotérmicas pH 0 e pH 8.

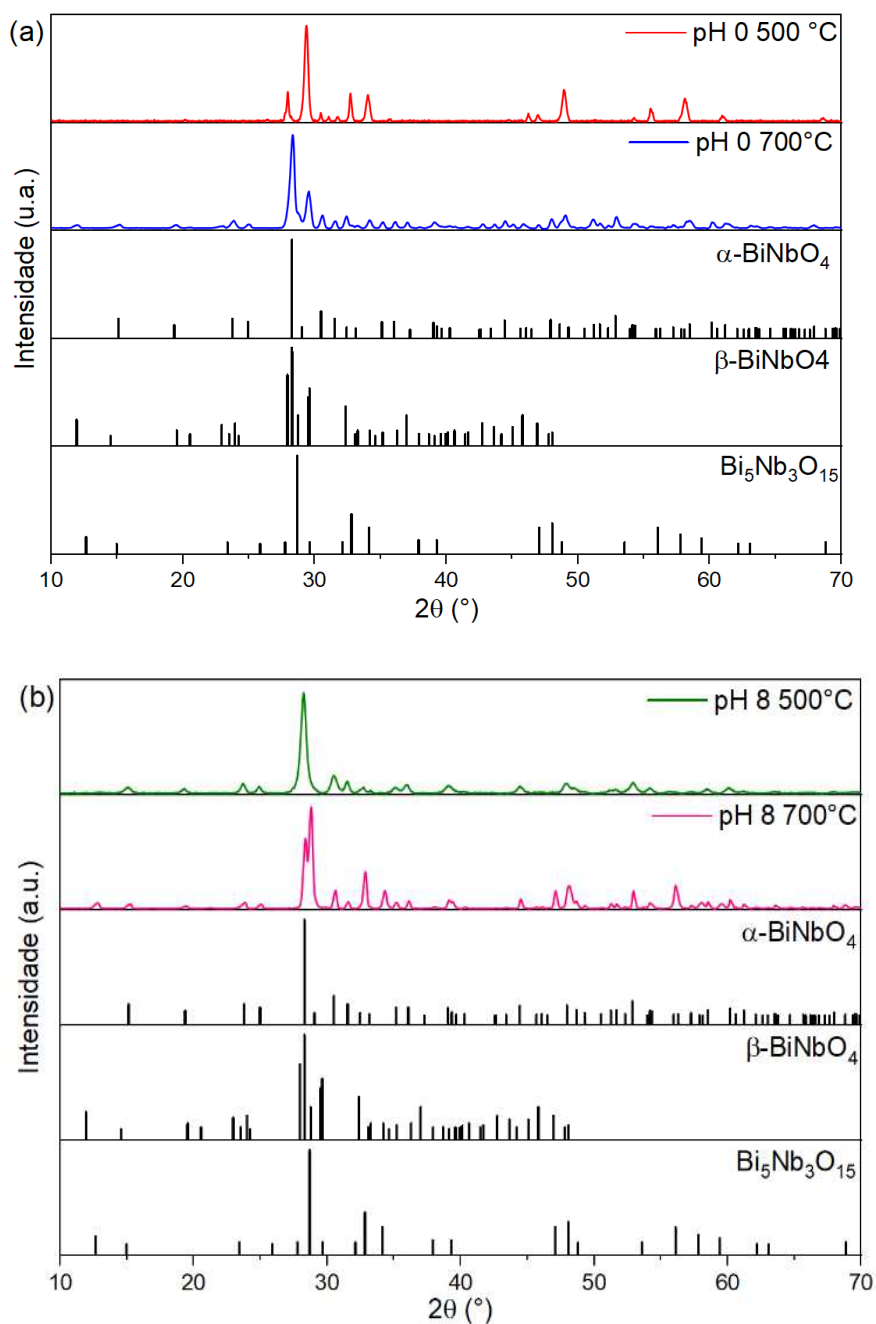


Fonte: O autor, 2024.

Observa-se também, um aumento significativo na cristalinidade das amostras após a calcinação (Figura 7). A amostra pH 0 700 °C apresentou uma mistura de fases entre as fases α -BiNbO₄ e β -BiNbO₄, ao passo que a amostra pH 0 500 °C apresentou picos condizentes à fase β -BiNbO₄, porém apresentando uma orientação de crescimento não observada nas outras amostras.

Em especial, as amostras pH 8 500 °C e pH 8 700 °C apresentaram fases cristalinas condizentes a fase α -BiNbO₄ e uma mistura entre fase α -BiNbO₄ e fase Bi₅Nb₃O₁₅ (ICDD-00-016-0293), respectivamente. É válido ressaltar também, que não foi possível identificar nenhum pico específico da fase β -BiNbO₄ nos difratogramas das amostras sintetizadas em pH 8, indicando que a obtenção destas, nesta faixa de pH, ocasione majoritariamente na cristalização e crescimento das fases α -BiNbO₄ e Bi₅Nb₃O₁₅.

Figura 7: Difratogramas obtidos para as amostras calcinadas: (a) pH 0 500 °C, pH 0 700 °C; e (b) pH 8 500°C e pH 8 700°C.



Fonte: O autor, 2024.

A presença da fase Bi₅Nb₃O₁₅ no sistema do niobato de bismuto estequiométricos já foi previamente reportado na literatura, onde esta fase secundária foi observada durante a obtenção de amostras de BiNbO₄ sintetizados pelo método de citrato (ZHAI *et al.*, 2011), síntese do estado sólido (CZEKAJ *et al.*, 2013), e até mesmo pelo método hidrotérmico convencional

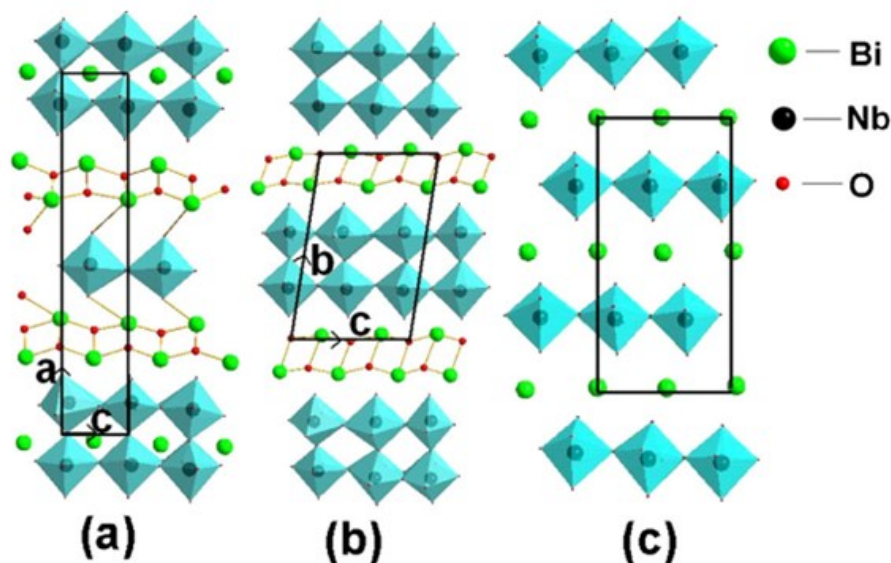
(ALCÂNTARA *et al.*, 2018), tornando evidente que a aparição desta fase adjacente é algo relativamente comum na síntese do niobato de bismuto.

Mais especificamente, as diferenças nas velocidades de difusão dos átomos Bi^{3+} , Nb^{5+} e O^{2-} desempenham um papel fundamental na formação desta fase agregada, especialmente no que diz respeito às semelhanças da sequência de empilhamento de camadas de ambas as fases. A Figura 8 ilustra o arranjo tridimensional das três fases em questão e foi reportada por Zhai e seus colaboradores em 2011 (ZHAI *et al.*, 2011).

De acordo com os autores, a fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ é formada a partir da inserção de lamelas de Bi_2O_2 entre aglomerados de células unitárias de BiNbO_4 , formando uma estrutura de camadas mistas de Aurivillius, contendo camadas sequenciais de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]+[\text{NbO}_4]+[\text{Bi}_2\text{O}_2]+[\text{BiNb}_2\text{O}_7]$. Os octaedros de NbO_6 ligam-se nos quatro vértices equatoriais para formar as lamelas de $[\text{NbO}_4]$ com determinados graus de distorção. Levando isso em consideração, uma possível explicação para o aparecimento desta fase é a velocidade de difusão menor dos íons Bi^{3+} , majoritariamente causada devido à sua menor mobilidade quando inserido em ambientes com pH básico, fazendo com que, a síntese hidrotérmica em pH 8 favoreça, em partes, a formação de aglomerados de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ durante o processo hidrotérmico.

No momento da calcinação em 700 °C estes aglomerados são deslocados da estrutura cristalina do BiNbO_4 , se alocando entre as células unitárias do material. O mesmo comportamento não foi observado para a amostra pH 8 500 °C, provavelmente porque a temperatura de calcinação não foi suficiente para a promover a movimentação das camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ (ZHAI *et al.*, 2011; DEPABLOS-RIVERA *et al.*, 2017; ALCÂNTARA *et al.*, 2018; CZEKAJ *et al.*, 2013; TAHARA *et al.*, 2007)

Figura 8: Ilustração esquemática das estruturas cristalinas de (a) $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$; (b) $\beta\text{-BiNbO}_4$ e (c) $\alpha\text{-BiNbO}_4$.

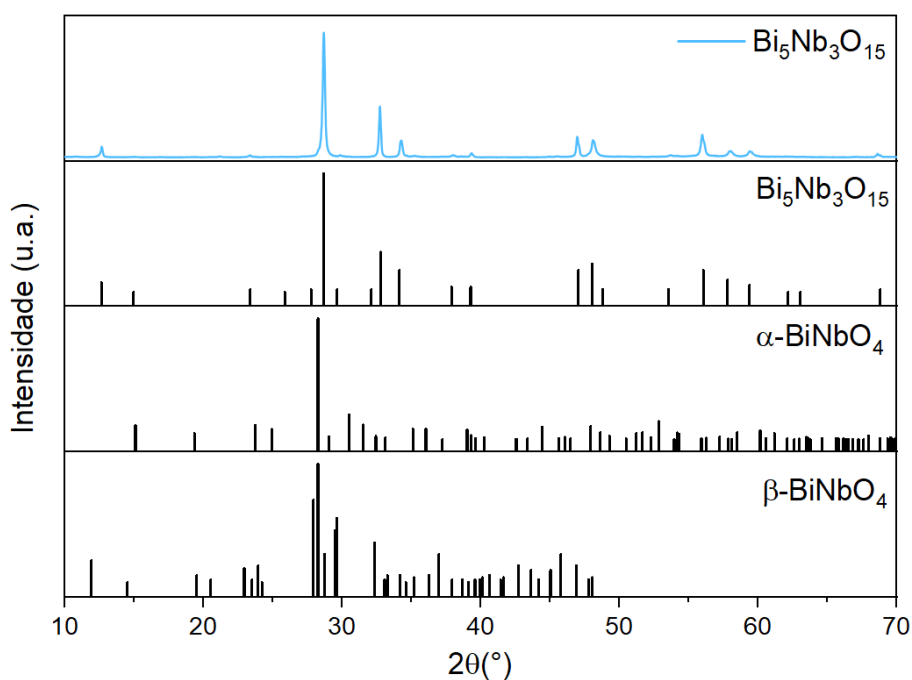


Fonte: ZHAI *et al.*, 2011.

A fase β , observada à pH 0, consiste em pseudo-camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ conectadas entre si e rodeadas por lamelas de $[\text{NbO}_4]_n$ ao longo do plano bc . Além disso, as unidades de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ inclinam-se em um arranjo não linear. Desta forma a estrutura como um todo pode ser descrita como um empacotamento de camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]+[\text{NbO}_4]+[\text{Bi}_2\text{O}_2]+[\text{NbO}_4]$ em sequência. De maneira similar, a fase α pode ser descrita como possuindo duas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ separadas por octaedros de NbO_6 , com diferentes níveis de distorção (ZHAI *et al.*, 2011; RIVERA *et al.*, 2016; ALCÂNTARA *et al.*, 2018; CZEKAJ *et al.*, 2013; TAHARA *et al.*, 2007).

Com isso, para averiguar o efeito da presença da fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ na amostra pH 8 700 °C uma síntese do estado sólido adicional foi realizada objetivando a obtenção de um material contendo apenas esta fase estequiométrica de forma majoritária. O difratograma obtido para a amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ está disposto na Figura 9.

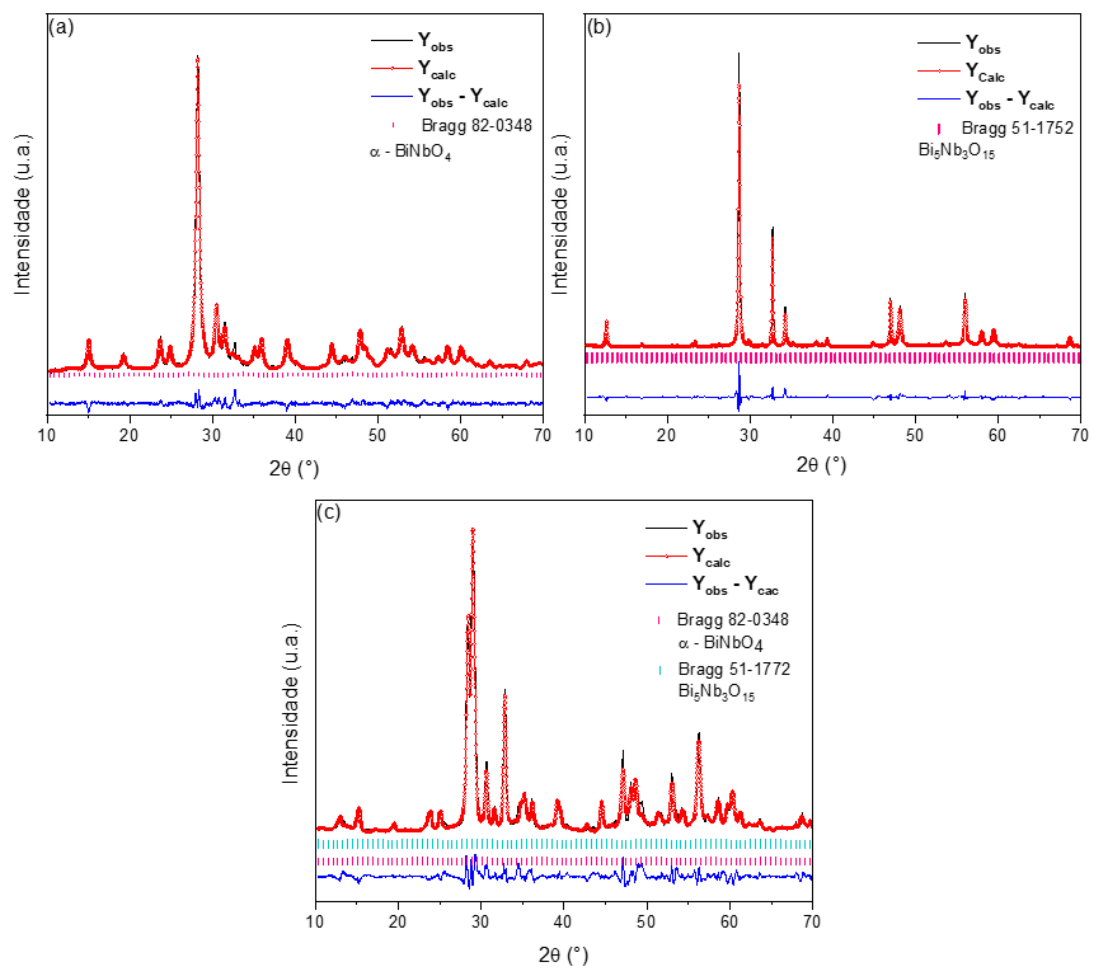
Figura 9: Difratograma da amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ obtido por meio da síntese do estado sólido convencional.



Fonte: O autor, 2024.

Uma vez que as amostras obtidas à pH 8 apresentaram fases cristalinas mais visadas para aplicações fotocatalíticas, devido principalmente à presença da fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$, os difratogramas obtidos destas amostras foram refinados pelo método de Rietveld a fim de se obter informações complementares àquelas observadas pela análise de DRX (Figura 10). Foi obtida uma boa concordância entre os dados refinados com os difratogramas obtidos para as amostras contendo as fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, confirmando as estruturas obtidas e a estrutura mista presente na amostra pH 8 700 °C. Os parâmetros estatísticos (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2 e Gof), os parâmetros de rede (a , b , c) e os volumes de células unitárias calculados (V) são mostrados na Tabela 2.

Figura 10: Gráficos de Rietveld obtidos para as amostras pH 8 500 °C (a); $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (b) e pH 8 700 °C (c).



Fonte: O autor, 2024.

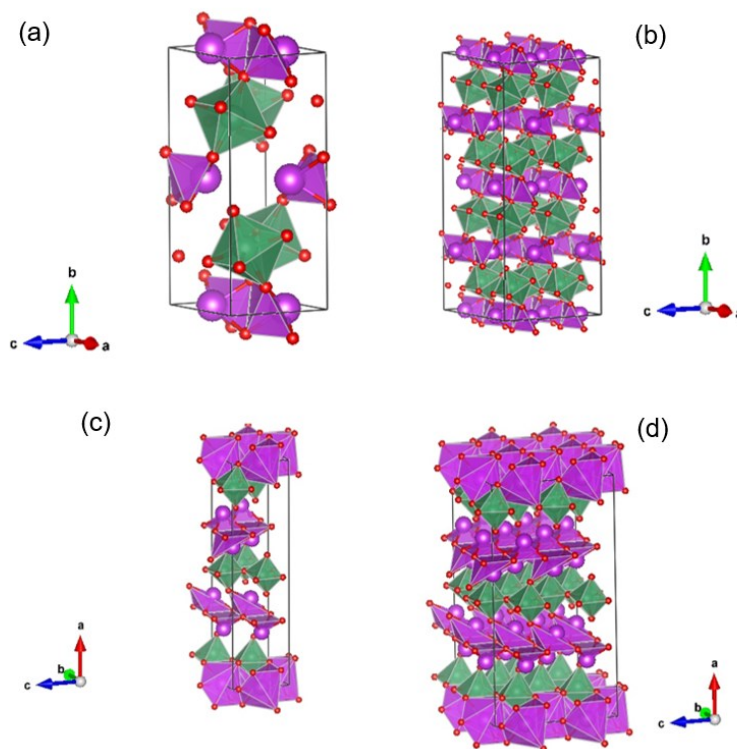
Tabela 2: Parâmetros de rede, volume de célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos através do refinamento Rietveld para as fases α -BiNbO₄, Bi₅Nb₃O₁₅ e a fase mista presente na amostra pH 8 700 °C (α -BiNbO₄/Bi₅Nb₃O₁₅) em comparação com os padrões teóricos das mesmas.

Fórmula refinada		Parâmetros de rede			V (Å ³)	Parâmetros estatísticos de qualidade				
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{bragg} (%)	Gof	χ^2
Padrão (α -BiNbO ₄)		5,673	11,714	4,978	330,8	-	-	-	-	-
Padrão (Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅)		21,011	5,473	5,463	628,2	-	-	-	-	-
pH 8 500 °C		5,675(1)	11,705(1)	4,991(8)	333,6(4)	4,48	3,31	0,41	1,35	3,83
Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅		20,879(2)	5,459(1)	5,457(1)	622,1(5)	4,59	2,31	0,58	1,98	6,95
pH 8 700 °C	Fase 1 α -BiNbO ₄	5,684(1)	11,710(3)	4,982(1)	331,6(2)	6,65	6,39	0,77	1,04	9,75
	Fase 2 Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅	20,554(4)	5,452(2)	5,456(2)	611,52(5)					

A partir dos dados obtidos é possível perceber que a amostra pH 8 700 °C obteve proporções de cada fase calculadas em 24,07% para a fase α -BiNbO₄ e 75,93% para a fase Bi₅Nb₃O₁₅. Nota-se que a fase Bi₅Nb₃O₁₅ possui um parâmetro *a* e um volume de célula consideravelmente maior quando comparada a fase α -BiNbO₄. Por outro lado, a fase α -BiNbO₄ possui um parâmetro *b* mais que duas vezes maior que o observado para a fase Bi₅Nb₃O₁₅. Esses aspectos são benéficos para a aplicação piezofotocatalítica dessas amostras, uma vez que o potencial piezoelétrico está diretamente relacionado ao deslocamento

atômico dos átomos na rede cristalina do material, o que permite uma ativação piezoelétrica mais pronunciada das amostras, especialmente no caso da amostra pH 8 700 °C, que se beneficia de ambos os aspectos mencionados. Os modelos das células unitárias obtidos através do refinamento de Rietveld das fases α -BiNbO₄ e Bi₅Nb₃O₁₅ são mostrados na Figura 11.

Figura 11: Modelos estruturais das células unitárias para as fases α -BiNbO₄: (a) célula primitiva, (b) modelo estrutural da supercélula 2 x 2 x 2; e Bi₅Nb₃O₁₅: (c) célula primitiva, (d) modelo estrutural da supercélula 2 x 2 x 2. Esferas de coordenação representadas pelos átomos de bismuto (roxo), nióbio (verde) e oxigênio (vermelho).



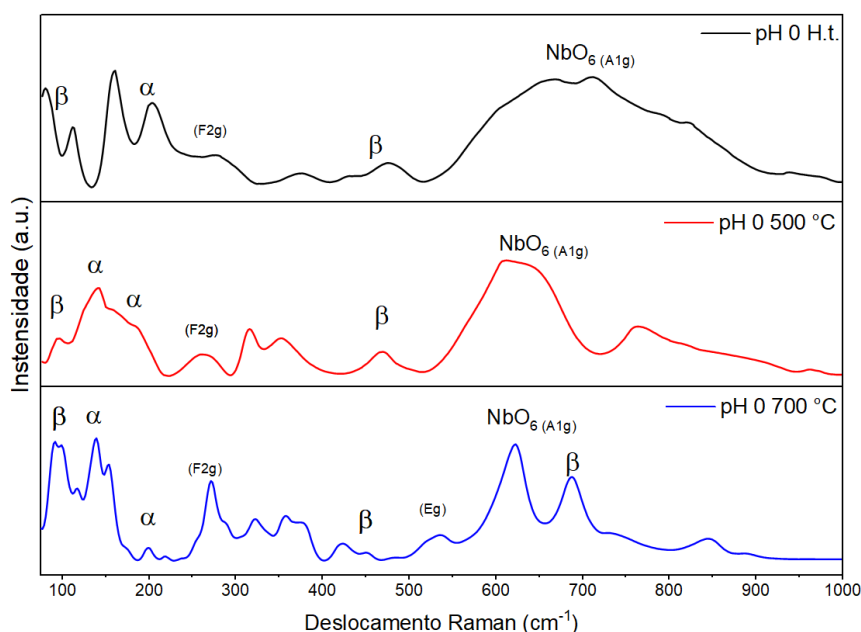
Fonte: O autor, 2024.

Os modelos estruturais obtidos através do refinamento Rietveld também corroboram com aquilo reportado por Zhai (ZHAH *et al.*, 2011), sendo possível perceber sequencias de empilhamento muito semelhantes àquilo mencionado anteriormente. É válido ressaltar também que a fase Bi₅Nb₃O₁₅ apresenta uma estrutura cristalina muito mais densa quando comparada à fase α -BiNbO₄.

Os espectros Raman obtidos para as amostras sintetizadas em pH 0 (Figura 12) trazem informações complementares àsquelas observadas nas análises de DRX, especialmente para a amostra pH 0 H.t., já que a mesma, não apresentou ordenamento ao longo alcance. Especificamente, em 102, 450 e 680 cm^{-1} é possível observar bandas características da fase β -BiNbO₄. Em 199 cm^{-1} é possível observar uma banda característica da fase α -BiNbO₄, presente em todas as amostras analisadas. As bandas adicionais indexadas aos espectros são referentes aos modos vibracionais A_{1g}, F_{2g} e E_g do octaedro de NbO₆, respectivamente nas regiões de 600, 270 e 536 cm^{-1} (DEVESA *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2021; DEVESA *et al.*, 2017).

De forma complementar, ainda estão presentes nessas amostras um outro estiramento único da fase α -BiNbO₄, em 139 cm^{-1} (DEVESA *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2021; ALCÂNTARA *et al.*, 2018), corroborando principalmente com aquilo observado para a amostra pH 0 700 °C, e confirmando que a mesma possui uma mistura entre as fases α e β do BiNbO₄.

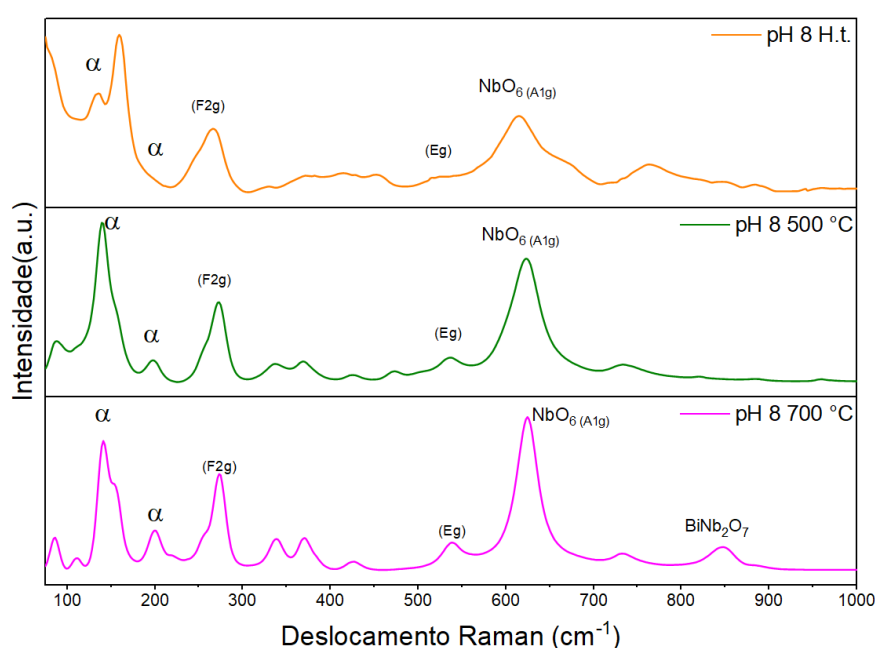
Figura 12: Espectros Raman obtidos para as amostras obtidas em pH 0.



Fonte: O autor, 2024.

Os espectros Raman obtidos a partir das amostras sintetizadas em pH 8 estão dispostos na Figura 13. É possível observar os estiramentos característicos da fase α -BiNbO₄, e do octaedro de NbO₆, mencionados anteriormente. Adicionalmente, na região próxima 850 cm⁻¹ é possível observar um estiramento condizente à camada BiNb₂O₇ presente na estrutura de Aurivillius da fase Bi₅Nb₃O₁₅, trazendo mais uma informação que confirma a presença desta fase na amostra pH 8 700 °C (DEPABLOS-RIVERA *et al.*, 2017).

Figura 13: Espectros Raman obtidos para as amostras obtidas em pH 8.

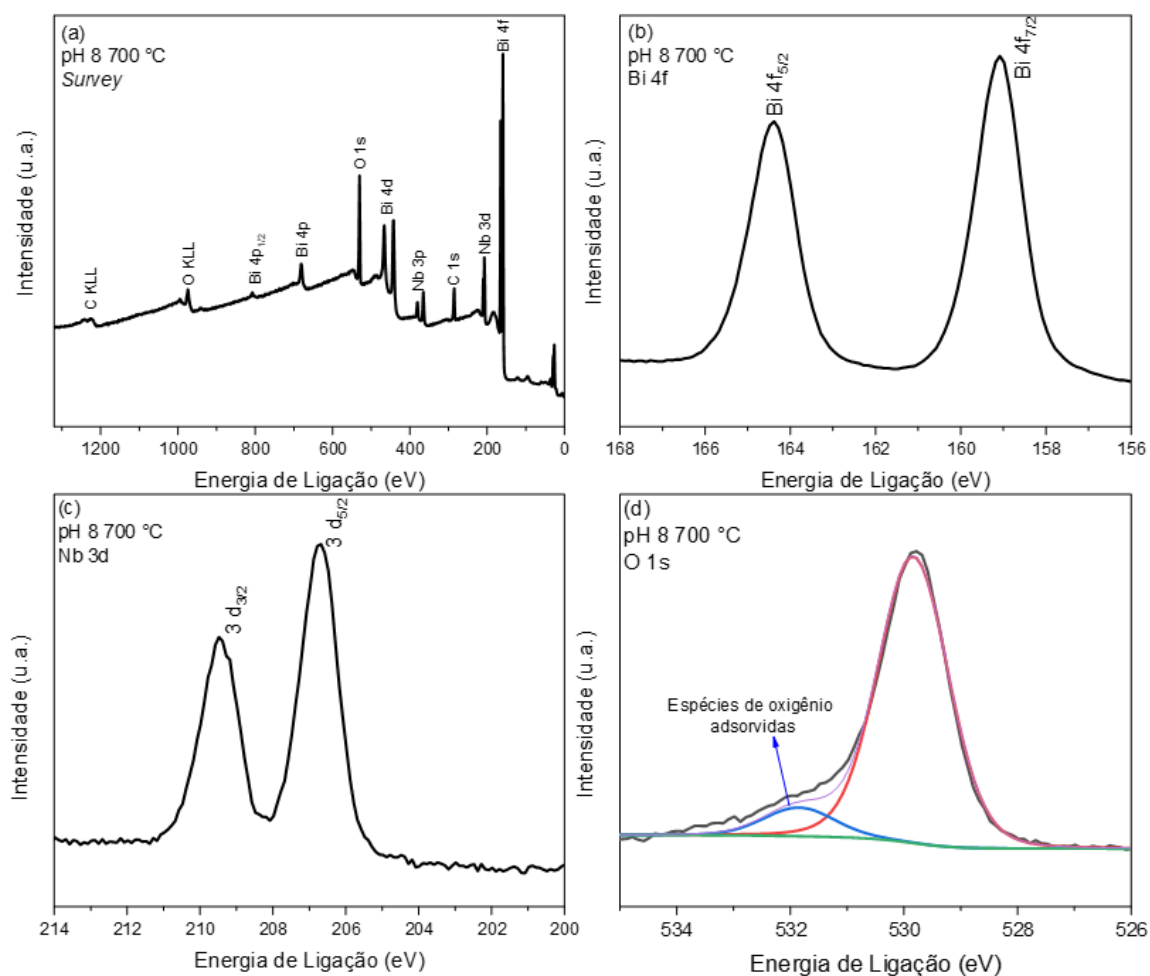


Fonte: O autor, 2024.

A composição elementar da amostra pH 8 700 °C foi investigada por meio de análises por XPS (Figura 14). Nenhum contaminante foi identificado nos espectros *survey* desta amostra, que apresenta somente os picos referentes ao bismuto, nióbio e oxigênio, além de um pico referente ao carbono utilizado para a calibração do equipamento. Os espectros de alta resolução nas regiões correspondentes aos elétrons Bi 4f e Nb 3d mostram que estes átomos se encontram principalmente na forma de Bi³⁺ e Nb⁵⁺ na estrutura do material, uma vez que nenhum estado de oxidação secundário foi encontrado. O espectro de alta resolução obtido para a região correspondente ao O 1s mostram dois picos distintos, sendo o de maior intensidade em 530,9 eV correspondente ao oxigênio

inserido no retículo cristalino dos materiais. O pico de menor intensidade (533,0 eV) pode ser atribuído às espécies de oxigênio adsorvido na superfície do material, neste caso grupos -OH de superfície (LEBEDEV *et al.*, 2022; HAO *et al.*, 2017; XIONG *et al.*, 2020).

Figura 14: Espectros de XPS da amostra pH 8 700 °C: (a) Espectro *survey*. Espectros de alta resolução: (b) Bi 4f; (c) Nb 3d; (d) O 1s.



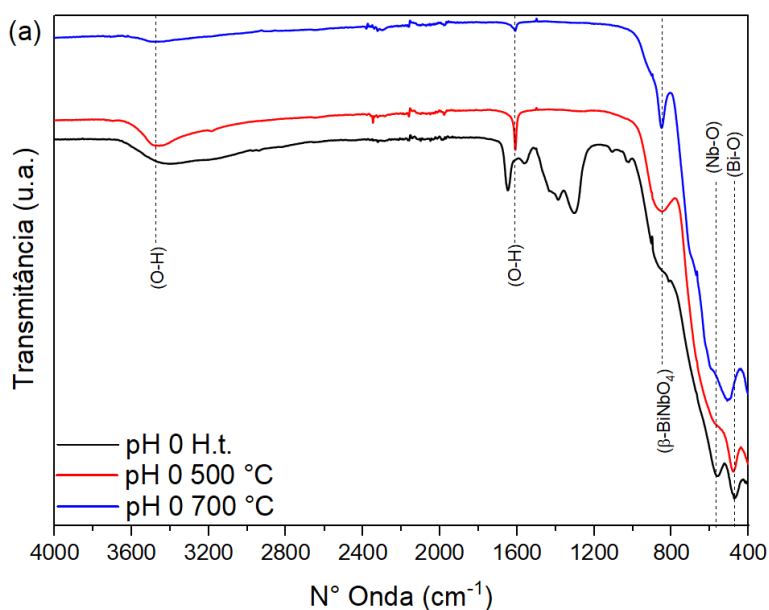
Fonte: O autor, 2024.

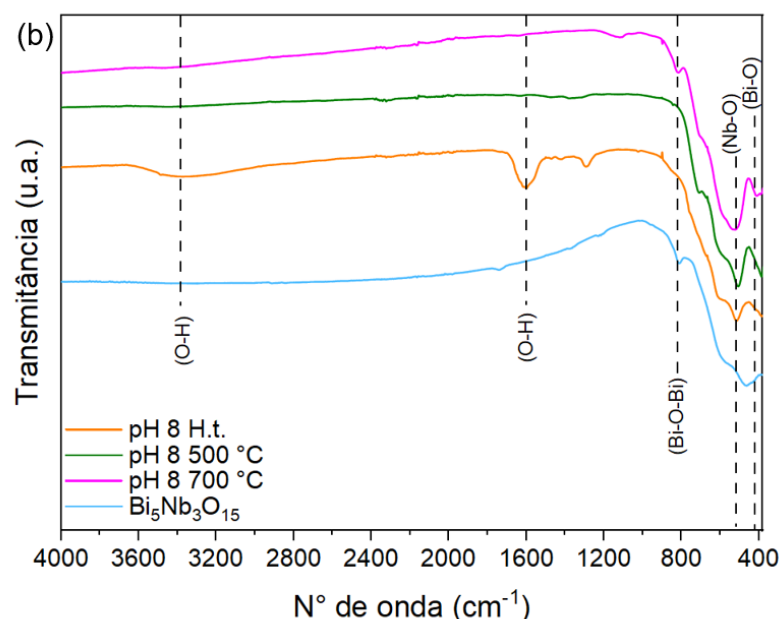
A partir das análises de FTIR (Figura 15), é possível observar estiramentos característicos do BiNbO₄ para todas as amostras. Os estiramentos Nb-O e Bi-O se encontram presentes em 550 e 470 cm⁻¹ respectivamente. Em especial um estiramento específico da fase β -BiNbO₄, próximo a 850 cm⁻¹, pode ser observado para as amostras pH 0 700 °C e pH 0 500 °C. Este estiramento

não se encontra presente nas amostras sintetizadas em pH 8, assim como na amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, onde nesta região é possível observar apenas o estiramento Bi-O-Bi, em 810 cm^{-1} , presente para as amostras pH 8 700 °C e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (ALCÂNTARA *et al.*, 2018). Tal observação confirma o fato de que as amostras sintetizadas em pH alcalino não apresentam fase $\beta\text{-BiNbO}_4$ em quantidades significativas, conforme observado nas análises anteriores.

Adicionalmente, é possível perceber que, após as calcinações, os estiramentos orgânicos advindos do precursor de nióbio, que podem ser observados no intervalo de 1000 a 1800 cm^{-1} para as amostras não calcinadas, não se encontram mais presentes. Apenas os estiramentos relativos à ligação O-H, em aproximadamente 1600 e 3500 cm^{-1} , podem ser observados nos espectros das amostras calcinadas.

Figura 15: Espectros de Infravermelho das amostras: (a) pH 0 H.t., pH 0 500 °C, pH 0 700 °C; (b) pH 8 H.t., pH 8 500 °C, pH 8 700 °C e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.





Fonte: O autor, 2024.

A partir do observado, é possível tirar algumas conclusões em relação ao efeito do pH de síntese e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais das amostras. As caracterizações realizadas para as amostras sintetizadas em pH 0 apontam para uma geração preferencial de materiais contendo uma mistura entre as fases α -BiNbO₄ e β -BiNbO₄. No caso da amostra pH 0 H.t., tal fato se torna evidente apenas ao analisar o ordenamento a curto alcance da mesma, principalmente a partir dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman, que evidenciam a presença de estiramentos específicos de ambas as fases no material. As amostras obtidas a partir das calcinações também apresentaram características muito semelhantes, com o difratograma obtido para a amostra pH 0 700 °C apontando também para uma mistura de fase, além da presença dos estiramentos mencionados acima em seu espectro Raman.

A síntese realizada em pH 8, por sua vez, apresentou uma formação preferencial da fase cristalina α -BiNbO₄, presente de forma pura na amostra pH 8 500 °C e na proporção de aproximadamente 24% na amostra pH 8 700 °C. As caracterizações realizadas para estas amostras também corroboram com o observado nos difratogramas, principalmente a partir da presença dos estiramentos específicos da fase α -BiNbO₄ nos espectros Raman e da ausência

do estiramento específico da fase β -BiNbO₄ nos espectros de FTIR. É possível afirmar, portanto, que a síntese realizada em pH 8 contribuiu para a obtenção de amostras com propriedades estruturais mais propícias para as aplicações fotocatalíticas, além de gerar uma amostra contendo uma heterojunção α -BiNbO₄/Bi₅Nb₃O₁₅ não reportada na literatura, permitindo estudar sistematicamente o efeito da presença da fase não estequiométrica no desempenho piezofotocatalítico do material.

A Tabela 3 compila os dados obtidos nas análises de área superficial pelo método B.E.T., onde uma redução evidente na área superficial específica das amostras calcinadas pode ser notada, especialmente para a amostra Bi₅Nb₃O₁₅, que apresentou os menores valores em todos os parâmetros texturais avaliados. Tal comportamento é esperado, uma vez que o processo de calcinação tende a promover a sinterização das partículas, diminuindo o volume médio de poros e a área superficial das amostras.

Tabela 3: Parâmetros texturais das amostras sintetizadas.

Amostra	Área superficial (m².g⁻¹)	Raio médio de poro (nm)	Volume médio de poro (cm³.g⁻¹)
pH 0 H.t.	104	5	0,36
pH 0 500 °C	28	6,7	0,088
pH 0 700 °C	25	2,1	0,012
pH 8 H.t.	87	2,4	0,073
pH 8 500 °C	30	6,5	0,084
pH 8 700 °C	28	1,7	0,0095
Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅	7	1,5	0,0034

Fonte: O autor, 2024.

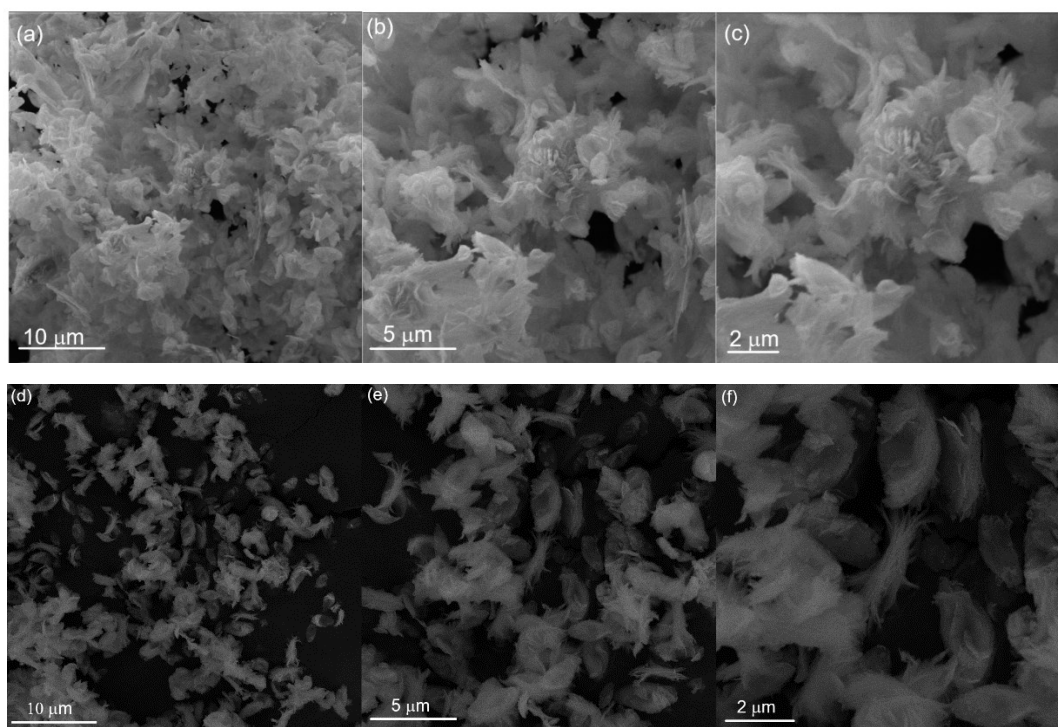
Em especial, é possível notar que as amostras obtidas através da síntese hidrotérmica, que não passaram pelo tratamento térmico posteriormente, apresentaram valores de área superficial consideravelmente maiores do que as amostras calcinadas, que por sua vez, obtiveram resultados muito semelhantes

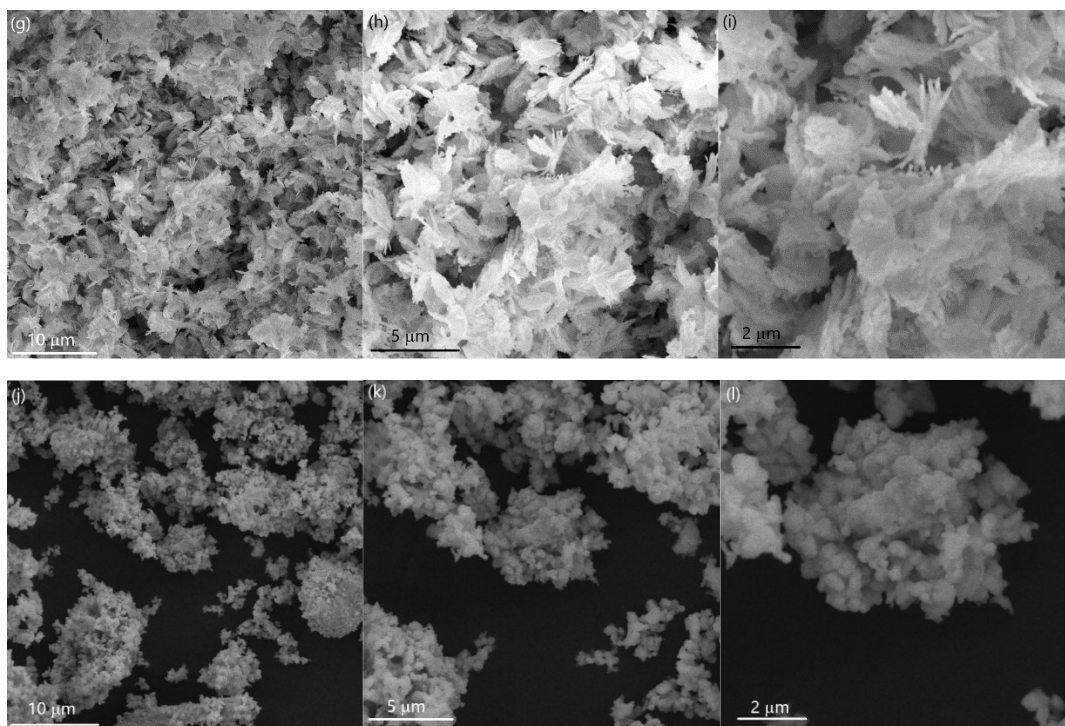
entre si, mostrando que a superfície destas amostras reagiu de maneira similar aos tratamentos térmicos aplicados.

A partir das imagens de microscopia (Figura 16) é possível perceber que as amostras pH 8 H.t., pH 8 500 °C e pH 8 700 °C apresentaram morfologias similares. Ambas mostram uma morfologia de nanofolhas, com tamanho e orientação variadas. É possível perceber também que a definição das extremidades dessas nanofolhas aumenta concomitantemente à temperatura de calcinação das amostras, em que a amostra pH 8 700 °C possui folhas mais bem definidas com extremidades mais pontiagudas. No caso da amostra pH 8 500 °C, as suas nanofolhas se apresentaram majoritariamente isoladas, ao passo que para as amostras pH 8 H.t. e pH 700 °C é possível identificar aglomerados destas morfologias.

Especificamente para a amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, a morfologia observada é mais irregular, com a formação de algumas nanoesferas que aparentam crescer de maneira empilhada, apresentando aglomerados mais densos de partículas.

Figura 16: Imagens de MEV das amostras: pH 8 H.t.: (a), (b) e (c); pH 8 500 °C: (d), (e) e (f); pH 8 700 °C: (g), (h), (i) e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (j), (k), (l).

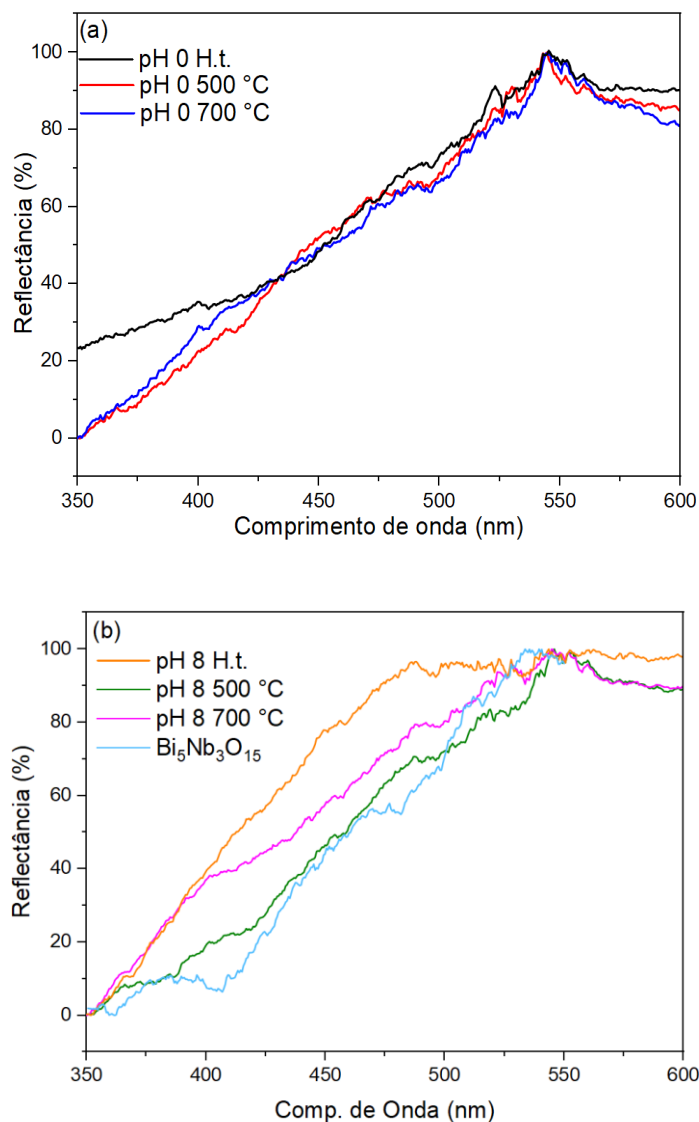




Fonte: O autor, 2024.

As análises de reflectância difusa (Figura 17) apontam para uma mudança significativa nas propriedades de absorção de luz para as amostras sintetizadas em pH 8, enquanto, para as amostras obtidas à pH 0 nenhum deslocamento significativo foi observado em seu perfil de absorção. É possível perceber que, em especial as amostras calcinadas tiveram suas absorções levemente deslocadas para a região do visível, absorvendo luz até a região próxima a 550 nm, ao passo que a amostra hidrotérmica apresentou absorção até 490 nm. Tal fato possui correlação com as fases cristalinas geradas através das calcinações, em que a fase α -BiNbO₄, presente de forma majoritária na amostra pH 8 500 °C e parcialmente na amostra pH 8 700 °C, apresenta um *band gap* significativamente menor do que a fase β -BiNbO₄.

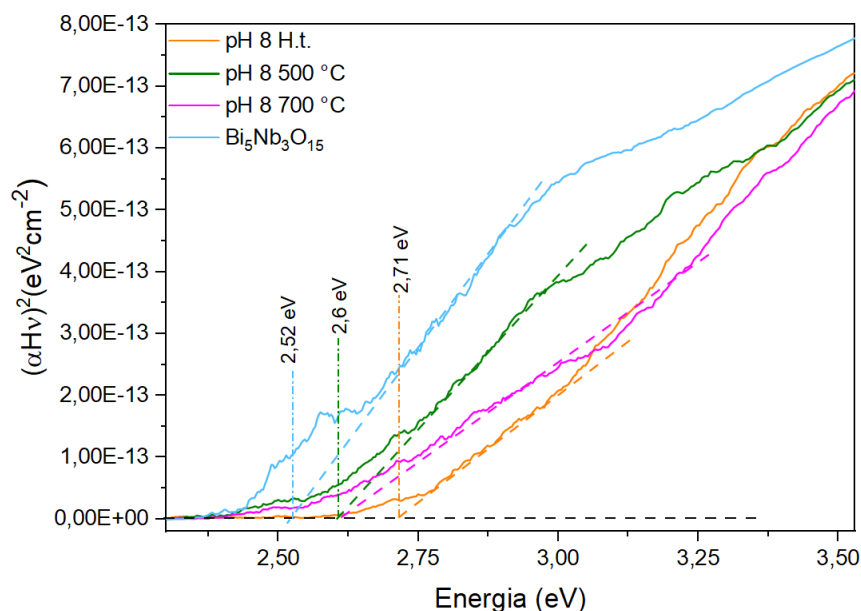
Figura 17: espectros de reflectância difusa das amostras das diferentes sínteses: (a) pH 0 e (b) pH 8.



Fonte: O autor, 2024.

Devido à essa diferença observada, os valores de *band gap* direto das amostras obtidas em pH 8 e da amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ foram determinados pelo método de Tauc (TAUC, 1986), com o intuito de avaliar as diferenças práticas entre as propriedades ópticas das amostras, assim como verificar a influência da presença da fase não estequiométrica na amostra pH 8 700 °C (Figura 18).

Figura 18: Determinação dos valores de *band gap* para as amostras sintetizadas em pH 8 e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, obtidas através do método de Tauc para determinação do *band gap* direto.



Fonte: O autor, 2024.

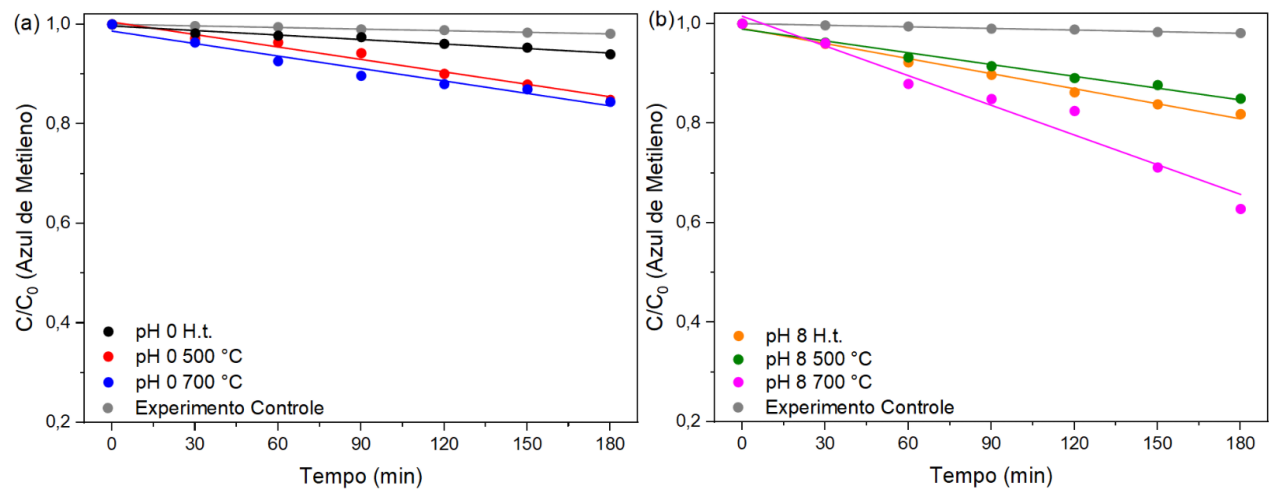
É possível perceber que todas as amostras em questão apresentaram valores similares *band gap*, sendo que a amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ apresentou o menor valor calculado de 2,52 eV. Adicionalmente, as amostras pH 8 500 °C e pH 8 700 °C apresentaram valores de *band gap* de 2,6 eV, ao passo que a amostra pH 8 H.t. apresentou um valor maior de 2,71 eV. Dessa maneira torna-se mais evidente o potencial de aplicação fotocatalítico destas amostras, uma vez que, apesar de diferenças sutis, os valores de *band gap* estimados se encontram todos abaixo de 3,0 eV, mostrando que as amostras em questão podem ser fotoexcitadas na região do espectro de luz visível.

4.2. Ensaios fotocatalíticos e avaliação do mecanismo de degradação primário das amostras

A partir dos ensaios de fotodegradação de azul de metileno, Figura 19, é possível perceber uma clara distinção entre as atividades fotocatalíticas da amostra pH 8 700 °C em comparação com as demais. As constantes de degradação obtidas nestes experimentos estão dispostas na Tabela 4. É possível

notar também, que as amostras pH 8 H.t. e pH 8 500 °C apresentaram velocidades de degradação de azul de metileno similares àsquelas observadas para as amostras sintetizadas em pH 0, com exceção da amostra pH 0 H.t., que obteve as menores constantes de degradação dentre os materiais analisados.

Figura 19: Ensaios de fotodegradação de azul de metileno: (a) amostras sintetizadas em pH 0; (b) amostras sintetizadas em pH 8.



Fonte: O autor, 2024.

Tabela 4: Constantes de degradação das amostras para os ensaios fotocatalíticos com azul de metileno.

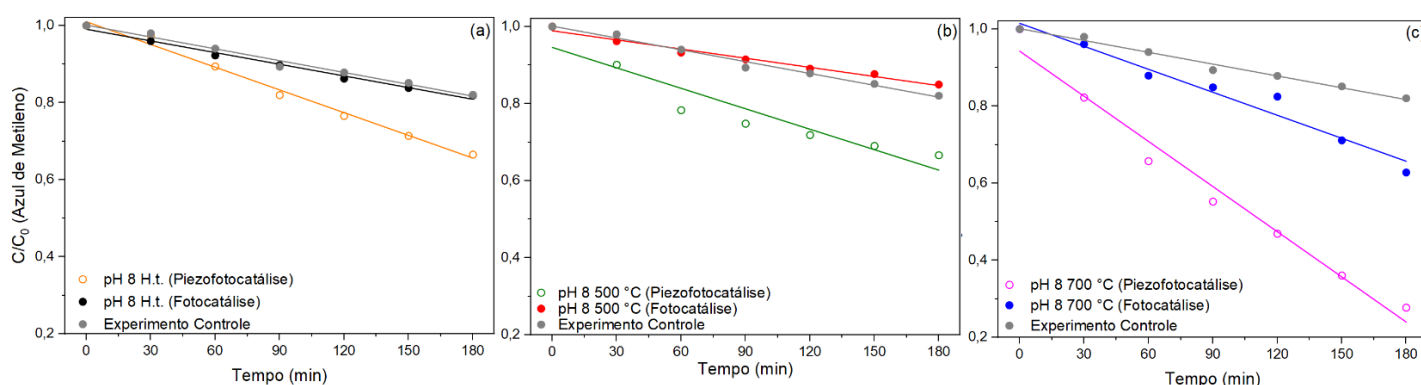
Amostra	k_{obs} Azul de Metileno (A.M.) (10^{-3} min^{-1})
pH 8 H.t.	1,01
pH 8 500 °C	0,791
pH 8 700 °C	2,00
pH 0 H.t.	0,302
pH 0 500 °C	0,833
pH 0 700 °C	0,834
Experimento Controle	0,107

Fonte: O autor, 2024.

A partir da análise dos dados é possível perceber que as amostras, no geral, apresentaram constantes de degradação para o azul de metileno relativamente baixas, em que apenas a amostra pH 8 700 °C apresentou uma velocidade de degradação do corante mais considerável. Não obstante disso, a partir da ativação piezoelétrica dos materiais é possível contornar este fato, de modo a se obter constantes de degradação superiores.

Assim, as amostras obtidas em pH 8 foram selecionadas para a avaliação frente a degradação piezofotocatalítica do corante (Figura 20), seguindo as mesmas condições experimentais, principalmente devido ao fato da amostra pH 8 700 °C ter apresentado a maior velocidade de degradação do azul de metileno, e também, pelo desempenho similar observado para as amostras pH 8 H.t. e pH 8 500 °C em comparação às amostras sintetizadas em pH 0.

Figura 20: Ensaios fotocatalíticos e piezo-fotocatalíticos com azul de metileno das amostras (a) pH 8 H.t.; (b) pH 8 500 °C e (c) pH 8 700 °C.



Fonte: O autor, 2024.

É possível perceber que todas as amostras apresentaram aumentos consideráveis nas suas constantes de degradação para o azul de metileno a partir da ação do ultrassom e simultânea ativação piezoelétrica dos materiais. Em especial, a amostra pH 8 700 °C (Figura 20 (c)) manteve-se como a amostra com melhor atividade fotocatalítica, atingindo 73% de degradação total do corante e apresentando um aumento de 96% na sua velocidade de degradação. A Tabela 5 compila os dados observados para todas as amostras testadas.

Tabela 5: Comparativo das atividades piezo-fotocatalíticas para os ensaios de fotodegradação de azul de metileno.

Amostra	k_{obs} (A.M.) (Fotocat.) (10⁻³ min⁻¹)	k_{obs} (A.M.) (Piezofotocat.) (10⁻³ min⁻¹)	Aumento (%)
pH 8 H.t.	1,01	1,97	95
pH 8 500 °C	0,791	1,77	124
pH 8 700 °C	2,00	3,91	96

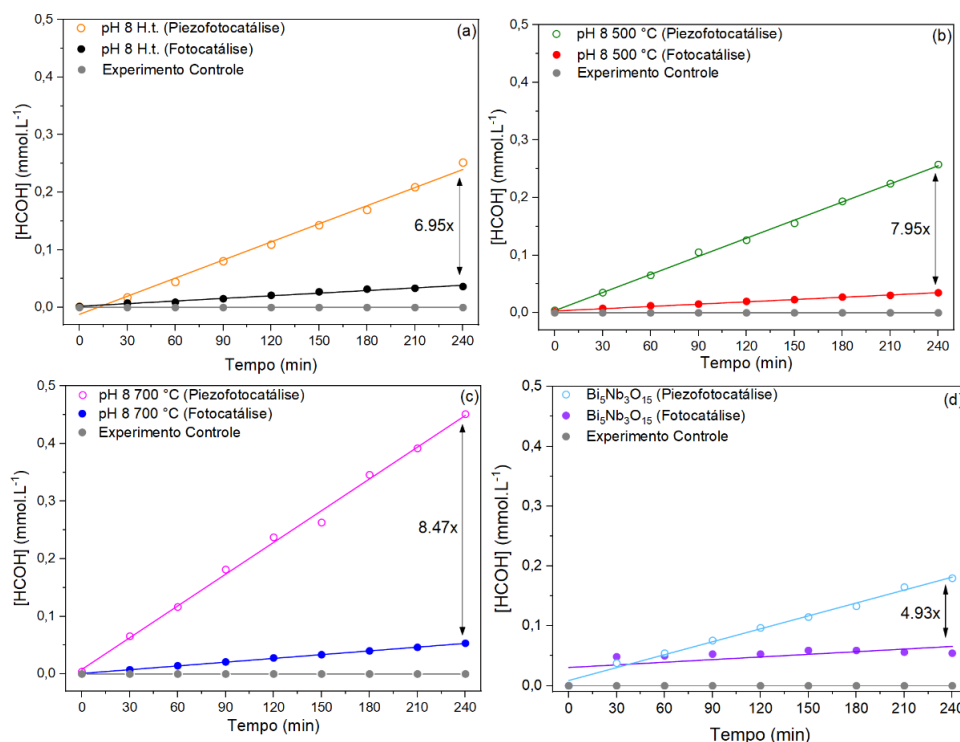
Fonte: O autor, 2024.

Para as amostras pH 8 H.t. e pH 8 500 °C (Figura 20 (a) e (b), respectivamente) é também possível perceber aumentos equivalentes nas suas constantes de degradação. Em especial, a amostra pH 8 500 °C apresentou um aumento considerável de 124% na sua velocidade de degradação para o corante. Independentemente, sua porcentagem total de degradação, de 44%, ainda é menor que aquela observada para a amostra pH 8 700 °C.

De maneira similar, os ensaios de oxidação de metanol por via fotocatalítica e piezofotocatalítica (Figura 21), apresentam resultados semelhantes aos observados para as amostras na degradação de azul de metileno, porém, com aumentos muito mais significativos nas velocidades de oxidação das amostras presentes a partir da sua ativação piezoelétrica. Nestes ensaios o desempenho fotocatalítico da amostra Bi₅Nb₃O₁₅ também foi avaliado, uma vez que o metanol se mostra como um substrato de interesse, já que os ensaios de produção de H₂ são conduzidos utilizando este álcool como reagente de sacrifício.

Além disso, a partir da avaliação do desempenho da amostra Bi₅Nb₃O₁₅ é possível determinar se o motivo por trás da atividade fotocatalítica superior da amostra pH 8 700 °C é advindo à presença majoritária desta fase não estequiométrica.

Figura 21: Ensaios fotocatalíticos e piezo-fotocatalíticos com metanol para as amostras (a) pH 8 H.t.; (b) pH 8 500 °C; (c) pH 8 700 °C e (d) $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.



Fonte: O autor, 2024.

A partir da análise dos dados (Tabela 6), é possível perceber que as atividades fotocatalíticas obtidas mantêm uma tendência similar àquela observada para os ensaios de degradação de azul de metileno. Novamente, a amostra pH 8 700 °C (Figura 21 (c)) apresentou as melhores constantes de oxidação por via fotocatalítica e piezofotocatalítica, adquirindo um aumento marcante na sua velocidade de produção de HCOH de cerca de 8,5 vezes a partir da sua ativação piezoelétrica. As amostras pH 8 H.t. e pH 8 500 °C (Figura 21 (a) e (b)) apresentaram atividades fotocatalíticas muito semelhantes entre si, com constantes de oxidação de metanol similares, apesar da diferença observada entre seus aumentos por via piezofotocatalítica, de 6,95 e 7,95 vezes respectivamente. Por fim, a amostra $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ obteve as menores constantes de oxidação de metanol por via piezofotocatalítica dentre as amostras analisadas, apresentando um aumento em sua velocidade de produção de HCOH de apenas 4,93 vezes.

Tabela 6: Comparativo das atividades piezo-fotocatalíticas para os ensaios de foto-oxidação de metanol.

Amostra	k_{Obs} MeOH (Fotocat.) (10^{-4} min^{-1})	k_{Obs} MeOH (Piezofotocat.) (10^{-4} min^{-1})	Aumento (%)
pH 8 H.t.	1,51	10,5	695
pH 8 500 °C	1,32	10,5	795
pH 8 700 °C	2,17	18,4	847
Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅	1,46	7,2	493

Fonte: O autor, 2024.

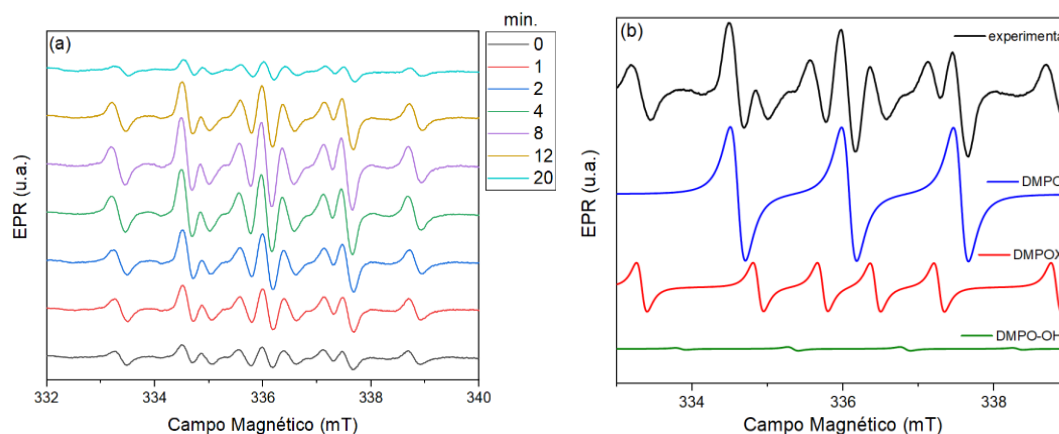
A partir desta observação, torna-se claro que o desempenho fotocatalítico otimizado da amostra pH 8 700 °C é advindo, principalmente, de propriedades específicas da heterojunção α -BiNbO₄/Bi₅Nb₃O₁₅, uma vez que seu desempenho superou em muito aquilo observado para as amostras contendo cada uma das fases de maneira isolada. Conclui-se assim, que a amostra pH 8 700 °C se beneficia da mistura de fases, que deve possibilitar o aumento dos deslocamentos dos íons Bi³⁺ e Nb⁵⁺ na estrutura cristalina do material, contribuindo para um efeito piezoelétrico mais pronunciado.

As análises de EPR foram realizadas com o intuito de avaliar o mecanismo fotocatalítico primário presente nas amostras, a fim de se explicar a diferença existente entre as atividades fotocatalíticas observadas nos experimentos de degradação de azul de metileno e oxidação de metanol. A partir da utilização de DMPO como um agente de *spin trapping* é possível identificar os radicais fotogerados, trazendo informações relevantes sobre o mecanismo de transferência de carga interfacial primário das amostras estudadas. A amostra pH 8 700 °C será utilizada como modelo nestes resultados, uma vez que todas as demais amostras geraram radicais similares.

A Figura 22 mostra os dados brutos obtidos durante 20 minutos de análise, em água deionizada, sob luz branca. É possível perceber que a geração de radicais foi constante durante todo o processo, evidenciada pelo aumento gradativo das intensidades dos espectros obtidos até os 12 minutos de análise. Devido ao tempo de vida curto da molécula de DMPO, a intensidade dos

espectros obtidos tende a diminuir, evidenciada pela menor intensidade do espectro obtido em 20 minutos. Complementarmente, o perfil dos espectros se manteve constante durante toda a análise, indicando que os materiais geraram os mesmos radicais ao longo de todo o experimento.

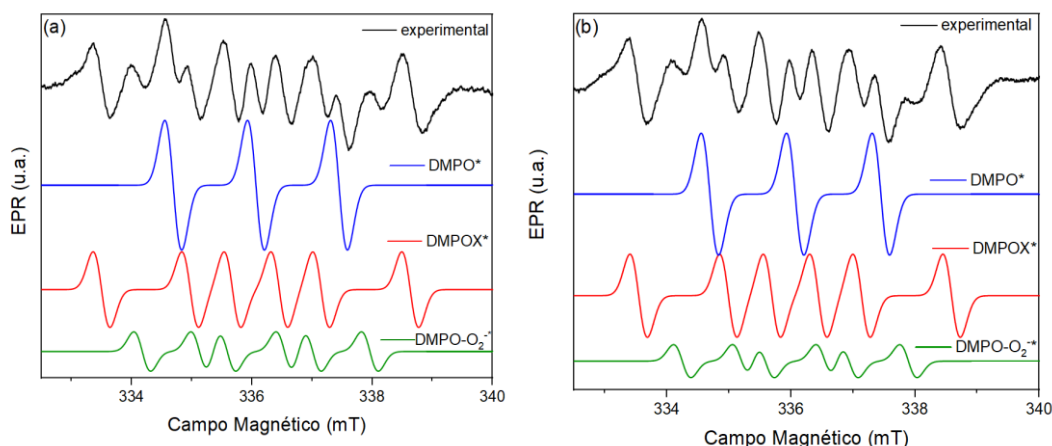
Figura 22: Dados obtidos a partir das análises de *spin trapping* com DMPO em água deionizada(a) e deconvolução do espectro obtido em 12 minutos de análise (b).



Fonte: O autor, 2024.

A deconvolução do espectro obtido em 12 minutos (Figura 22 (b)) permite a determinação de três radicais formados ao longo do experimento: $\text{DMPO}^\bullet$, $\text{DMPOX}^\bullet$ e $\text{DMPO-OH}^\bullet$. Para as análises realizadas em metanol e acetonitrila, dispostas na Figura 23, é possível perceber que os radicais $\text{DMPO}^\bullet$ e $\text{DMPOX}^\bullet$ ainda se mantêm presentes, com suas respectivas intensidades relativas. No entanto, em ambas as análises o radical $\text{DMPO-O}_2^\bullet$ se encontra presente no lugar do radical $\text{DMPO-OH}^\bullet$, apresentando uma intensidade relativa maior.

Figura 23: Deconvoluções dos espectros obtidos em 12 minutos em (a) Metanol e (b) Acetonitrila.



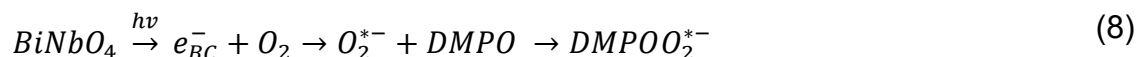
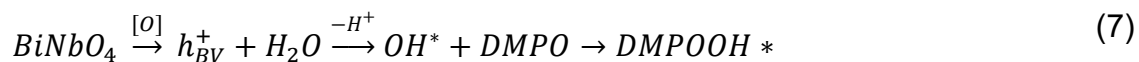
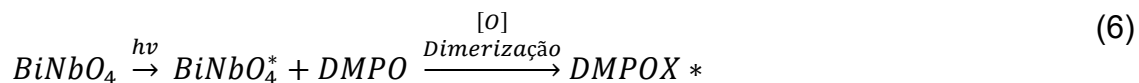
Fonte: O autor, 2024.

Com base no observado, é possível determinar o mecanismo fotocatalítico predominante das amostras sintetizadas. As Equações de 5 a 8 ilustram os processos envolvidos, onde a formação do radical $\text{DMPO}^\bullet$ é identificada como o processo fotocatalítico primário tanto em meio aquoso, quanto em metanol e acetonitrila. Sua formação ocorre através de processos de oxidação direta de moléculas de DMPO a partir dos buracos fotogerados (Equação 5) (BILSKI, *et al.*, 1996; ANDRADE *et al.*, 2022). Tal evidência traz informações relativas ao potencial de aplicação destas amostras para substratos do tipo *hole scavengers*, que são caracterizados por possuírem uma alta tendência à oxidação direta, como é o caso do metanol.

De maneira similar, a formação do radical $\text{DMPOX}^\bullet$ (Equação 6) pode ser identificada como um processo fotocatalítico secundário, em que sua formação ocorre através da oxidação, e subsequente dimerização, de moléculas de DMPO, gerando um radical centrado em um átomo de carbono (BREZOVÁ *et al.*, 2022).

Por fim, as gerações dos radicais $\text{DMPO-OH}^\bullet$ e $\text{DMPO-O}_2^{\bullet-}$ (Equações 7 e 8) se mostram como os processos fotocatalíticos de menor ocorrência, possuindo as menores intensidades relativas observadas. Especificamente, sua formação é advinda da abstração de radicais $\text{OH}^\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ por moléculas de DMPO. Tais radicais são gerados, respectivamente, a partir da abstração dos buracos fotogerados por moléculas de água e pela transferência de elétrons da banda de

condução para moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do material (ANDRADE *et al.*, 2022).



A partir do observado, é possível determinar o motivo por trás das diferentes atividades fotocatalíticas observadas para ambos os substratos aplicados até o momento. A degradação de corantes, como o azul de metileno, ocorre majoritariamente a partir de processos indiretos de degradação, conduzidos por agentes radicalares, como os radicais OH^* e O_2^{*-} . Conforme constatado pelas análises de *spin trapping* com DMPO, a geração destes radicais se mostra como um processo fotocatalítico adjacente, evidenciado pelas menores intensidades relativas observadas para os radicais de DMPO gerados a partir destes processos.

Dessa forma, é esperado que as velocidades de degradação do corante, por via fotocatalítica, sejam relativamente baixas. Em contrapartida, torna-se evidente que mesmo com as limitações supracitadas, a ativação piezoelétrica dos materiais contribuiu de maneira expressiva para a obtenção de constantes de degradação maiores, correlacionadas principalmente à ação efetiva de estabilização dos pares e^-/h^+ causada pela presença do campo elétrico advindo da perturbação mecânica das amostras.

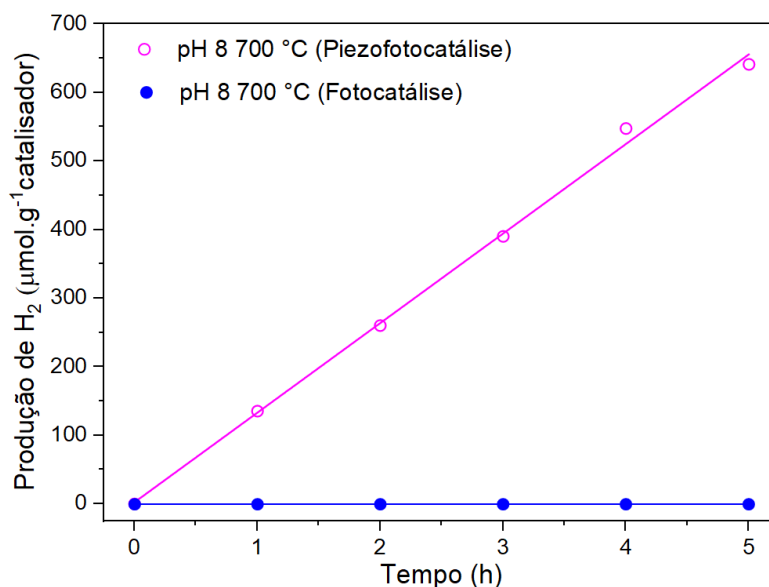
De maneira similar, as atividades fotocatalíticas superiores observadas para a oxidação de metanol são advindas da maior tendência destas amostras em realizar processos envolvendo a oxidação direta do substrato, conforme constatado pelas maiores intensidades relativas dos radicais $DMPO^*$ e $DMPOX^*$.

Desta forma, fica evidente que rota de síntese realizada em pH 8, com subsequente tratamento térmico a 700 °C, apresentou não só os melhores resultados na degradação de azul de metileno e foto oxidação de metanol, como

também apresentou características estruturais mais propícias para aplicações piezofotocatalíticas. A presença mútua das fases α -BiNbO₄ e Bi₅Nb₃O₁₅ contribuiu positivamente para as atividades fotocatalíticas com ou sem o auxílio da ativação piezoelétrica a partir de ultrassom. Devido a isso a amostra pH 8 700 foi selecionada para duas aplicações em casos práticos de interesse: na produção de H₂ e na degradação do contaminante emergente fipronil.

A Figura 24 mostra os resultados obtidos para a produção de H₂ da amostra pH 8 700 °C. É válido ressaltar que, por via puramente fotocatalítica, nenhum H₂ foi detectado ao longo das 5 horas de experimento. Por outro lado, a partir da aplicação piezofotocatalítica do material foi observada uma produção de H₂ de 130,64 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, gerando uma quantidade total de H₂ de 641 μmol .

Figura 24: Ensaios de produção de H₂ por via fotocatalítica e piezofotocatalítica para a amostra pH 8 700 °C.



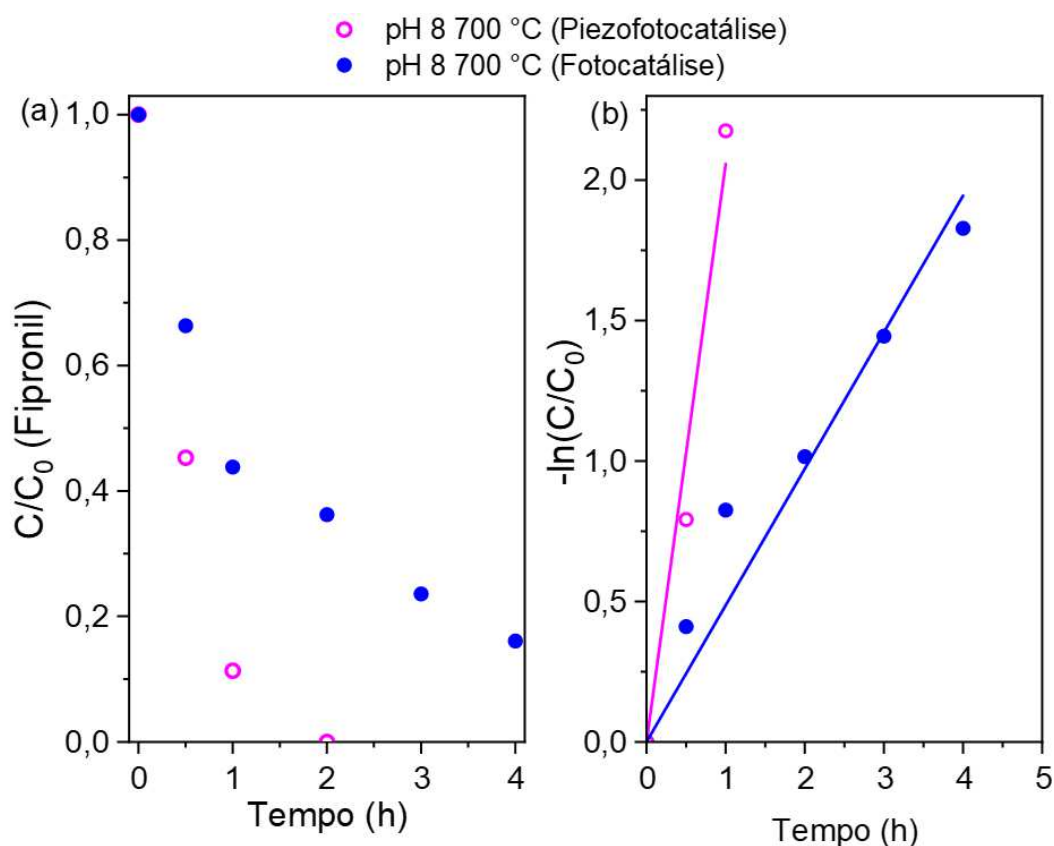
Fonte: O autor, 2024.

De forma semelhante, os experimentos para a degradação de fipronil (Figura 25) mostram mais uma aplicação efetiva para a amostra pH 8 700 °C. Por via fotocatalítica, a amostra atingiu 84% de degradação ao longo de 4 horas de irradiação, apresentando uma constante de degradação de 0,486 h^{-1} . Ao passo que, enquanto assistida por ultrassom e concomitante ativação

piezoelétrica, foi observada uma degradação significativamente maior de 94% do contaminante em apenas 1 hora, atingindo o limite de quantificação de 96% na hora subsequente. A constante de degradação observada por via piezofotocatalítica foi de $2,05 \text{ h}^{-1}$, representando um aumento de 422% em relação ao observado através da fotocatalise convencional.

Estes resultados, somados àquilo observado para os ensaios de oxidação de metanol e produção de H_2 , destacam o impacto positivo da piezofotocatalise, confirmando que a ativação piezoelétrica pode melhorar consideravelmente a eficiência de degradação, acelerando a cinética e ampliando a aplicabilidade do material em tratamentos ambientais mais avançados.

Figura 25: Ensaios de degradação fotocatalítica e piezofotocatalítica do contaminante fipronil para a amostra pH 8 700 °C: Dados brutos de degradação (a); Dados linearizados (b).



Fonte: O autor, 2024.

Para melhor avaliar o desempenho geral da amostra pH 8 700 °C, é possível fazer comparações com alguns trabalhos da literatura referentes a aplicações piezofotocatalíticas relacionadas. A comparação é feita na Tabela 7, mostrando o substrato utilizado, as condições piezofotocatalíticas e os respectivos aumentos obtidos pela ativação piezoelétrica.

É possível perceber que os resultados apresentados pela amostra pH 8 700 °C, para produção de H₂, são competitivos com o apresentado em alguns trabalhos da literatura, embora exista ainda espaço para melhorias. Vale ressaltar também que, até onde se sabe, esta é a primeira vez que a degradação piezofotocatalítica de fipronil foi relatada na literatura.

Tabela 7: Comparativo dos resultados obtidos a partir de aplicações piezofotocatalíticas na literatura.

Material	Condições experimentais	Aplicação	Principal resultado	Ref.
BiFeO ₃	Lâmpada de Xe 300 W Ultrassom 40 kHz (240 W)	Produção de H ₂	321,9 µmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ (2 vezes maior que fotocat.)	Wang, <i>et al.</i> , 2024
PbTiO ₃ /CdS	Lâmpada de Xe 300 W Ultrassom 40 kHz (100 W)	Produção de H ₂	849 µmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ (8 vezes maior que fotocat.)	Huang, <i>et al.</i> , 2021
RuSe ₂ /CdS	Lâmpada de halogeneto de metal 45 W Ultrassom	Produção de H ₂	63,857 µmol.mg ⁻¹ .h ⁻¹	Li, <i>et al.</i> , 2024
Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ / Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	Lâmpada de Xe 300 W Ultrassom 40 kHz (400 W)	Produção de H ₂	140 µmol.mg ⁻¹ .h ⁻¹	Jiang, <i>et al.</i> , 2023
α-BiNbO ₄ /Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅ (Este trabalho)	Lâmpada de Xe 300 W Ultrassom 20 kHz (65 W)	Oxidação de metanol; Produção de H ₂ ;	Velocidade de oxidação de metanol 8,4 vezes maior;	

	Degradação de fipronil	Produção de H ₂ de 130,64 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ Velocidade de degradação de fipronil 4,2 vezes maior
--	------------------------	---

A melhor amostra obtida neste trabalho atua bem em aplicações piezofotocatalíticas centradas na oxidação do substrato, como foi demonstrado pelos ensaios de oxidação de metanol e pela análise de *spin trapping* com DMPO, mas as aplicações relacionadas aos processos de geração de radicais e transferência de elétrons ainda se encontram sub-otimizadas, com mais estudos necessários para melhorar essa frente de aplicações.

5. Conclusões

As amostras de niobato de bismuto foram sintetizadas com sucesso a partir da síntese hidrotérmica convencional. As calcinações realizadas em 500 e 700 °C aprimoraram consideravelmente as propriedades estruturais e ópticas das amostras obtidas, resultando em atividades fotocatalíticas melhores, principalmente em relação à amostra pH 8 700 °C.

As caracterizações estruturais realizadas apontaram para uma obtenção preferencial da fase mais fotoativa do BiNbO₄, α -BiNbO₄, a partir da síntese em pH 8. Tal fase foi observada de forma integral na amostra pH 8 500 °C e parcialmente na amostra pH 8 700 °C, que apresentou o restante de sua estrutura composta pela fase Bi₅Nb₃O₁₅. O aparecimento desta fase não estequiométrica foi relacionado, principalmente, à diminuição da mobilidade dos íons Bi³⁺ durante o tratamento hidrotérmico em pH básico, favorecendo a formação de aglomerados de [Bi₂O₂] e subsequente formação da fase Bi₅Nb₃O₁₅.

Adicionalmente, a partir das fases cristalinas obtidas neste trabalho, foi possível determinar o efeito da presença das fases α -BiNbO₄ e Bi₅Nb₃O₁₅ na amostra pH 8 700 °C, gerando uma amostra com propriedades fotocatalíticas aprimoradas, que se beneficia de um volume de célula maior, e por consequência, um maior potencial piezoelétrico.

Foi verificado que as amostras sintetizadas apresentaram um aumento considerável em suas atividades fotocatalíticas quando assistidas por ultrassom nas aplicações propostas. Em especial, a amostra pH 8 700 °C se destacou nos ensaios fotocatalíticos e piezo-fotocatalíticos, obtendo um aumento de 96% na sua constante de degradação para azul de metileno, e um aumento mais considerável de 847% na velocidade de produção de HCOH durante os experimentos de oxidação de metanol.

A partir do observado nos ensaios de *spin trapping* com DMPO, foi possível determinar o mecanismo de transferência de carga interfacial primário das amostras. Em especial, um grande potencial de aplicação com substratos que possuem alta tendência a serem oxidados diretamente pelos buracos fotogerados foi constatado. O aumento expressivo observado na constante de oxidação de metanol, obtido pela amostra pH 8 700 °C, evidencia tal fato e mostra que a aplicação destes materiais com substratos *hole scavenger* é mais otimizada.

A amostra em questão também apresentou boa performance nas aplicações práticas de produção de H₂ e degradação de fipronil, obtendo uma produção total de H₂ de 130,6 µmol.g⁻¹.h⁻¹, e um aumento na constante de degradação do contaminante de 422%, evidenciando uma frente de aplicação promissora para estes materiais, apesar de ainda serem poucos os trabalhos na literatura com este foco.

Por fim, o presente trabalho realça o potencial do niobato de bismuto como um material promissor para aplicações de remediação ambiental, e da técnica de piezofotocatálise como uma vertente promissora da fotocatalise, apesar de ambos ainda serem pouco explorados.

6. Referências Bibliográficas

ALBERTO, E.; SANTOS, G.; MARSON, E.; MBIÉ, M.; PANIAGUA, C.; RICARDO, I.; STARLING, M.; PÉREZ, J.; TROVÓ, A. Performance of different peroxide sources and UV-C radiation for the degradation of microcontaminants in tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n° 5, pp. 110698, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110698>.

ALCÂNTARA, M.; SILVA J.; SOARES, R.; ANDRADE, H.; da SILVA, L.; MASCARENHAS, A. Hydrothermal synthesis of bismuth niobates and their application in azo-dyes photo-discoloration. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p. 166-172, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.033>.

ALMEHIZIA, A.; AL-OMAR, M.; NAGLAH, A., M.; BHAT, M., A.; AL-SHAKLIAH, N., S. Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for studying their biological activities and photocatalytic degradation properties toward methylene blue dye. **Alexandria engineering Journal**, v. 61, n° 3, p. 2386-2395, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.06.102>.

ALSALKA, Y.; AL-MADANAT, O.; HAKKI, A.; BAHNEMANN, D.W. Boosting the H₂ Production Efficiency via Photocatalytic Organic Reforming: The Role of Additional Hole Scavenging System. **Catalysts**, v.11, n° 12, pp. 1423, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11121423>.

ANDRADE, P. H. M.; GOMES A. L. M.; PALHARES H. G.; VOLKRINGER. C.; MOISETTE, A.; VICTÓRIA, H. F. V.; HATEM N. M. A.; KRAMBROCK, K.; HOUMARD, M.; NUNES, E. H. M. Post-synthetic modification of aluminum trimesate and copper trimesate with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science**, v. 57, p. 4481-4503, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06842-w>.

BAKIRO, M.; AHMED, S.; ALZAMLY, A. Effect of pH, Surfactant, and Temperature on Mixed-Phase Structure and Band Gap Properties of BiNbO₄ Nanoparticles Prepared Using Different Routes. **Chemistry**, v. 1, n° 1, p. 89-110, 2019. <https://doi.org/10.3390/chemistry1010008>.

BILSKI, P.; RESZKA, K.; BILSKA, M. CHIGNELL, C. F. Oxidation of the spin trap 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide by singlet oxygen in aqueous solution. **Journal of American Chemical Society**, v. 118, n° 6, p. 1330-1338, 1996. <https://doi.org/10.1021/ja952140s>.

BREZOVÁ, V.; BARBIERIKOVÁ, Z.; ZALIBERA, M.; LUŠPAI, K.; THOLTOVÁ, A.; DVORANOVÁ, D. Titania-mediated photoinduced fluorination of nitron spin traps in acetonitrile (an EPR study). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 432, pp. 114111, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114111>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n° 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CURIE, JACQUES, CURIE, PIERRE. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. **Bulletin de la Société minéralogique de France**, v. 3, p. 90-93, 1880. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1880.1564>.

CZEKAJ, D.; LISINSKA-CZEKAJ.; OSINSKA, K.; BIERNACKI, K. Effect of Bi₂O₃ excess on morphology and structure of BiNbO₄ ceramics. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 58, n° 4, pp. 1317, 2013. [10.2478/amm-2013-0166](https://doi.org/10.2478/amm-2013-0166).

DEPABLOS-RIVERA, O.; MEDINA, J.; BIZARRO, M.; MARTÍNEZ, A.; ZEINERT, A.; RODIL, S. Synthesis and properties of Bi₅Nb₃O₁₅ thin films prepared by dual co-sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 3704-3713, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.340>.

DEVESA, S.; GRAÇA, M. P. F.; COSTA, L. C. Sol-Gel Synthesis, Structural Characterization and Microwave Dielectric Properties of Bismuth Niobate Modified by Iron Inclusion. **Recent applications in sol-gel synthesis**. INTECH. p. 63-80, 2017. [10.5772/intechopen.68211](https://doi.org/10.5772/intechopen.68211).

DEVESA, S.; GRAÇA, M. P. F.; COSTA, L. C. Structural, morphological and dielectric properties of BiNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 78, p. 128-133, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.02.035>.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE); Ministério de Minas e Energia (MME). **Balanco Energético Nacional 2024**, 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2024>. Acesso em: 01/02/2025.

ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy, 2024**. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Acesso em 25/01/2025.

FABBRI, Emiliana; SCHMIDT, Thomas J. Oxygen Evolution Reaction: The Enigma in Water Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n° 10, p. 9765-9774, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02712>.

FENG, C.; WU, Z.; JINHUA, Y.; ZHANG H., Surface Modification of 2D Photocatalysts for Solar Energy Conversion. **Advanced Materials**, v. 34, n° 23, pp. 2200180, 2022. <https://doi.org/10.1002/adma.202200180>.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n° 5358, p. 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

GONG, Y.; HUANG, J.; ZHANG, Z.; KANG, Z.; TAO, X. High anti-corrosive and Scalable CDs/BCN heterostructure photocatalysts for efficient H₂ production in natural seawater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 69, p. 296-305, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.017>.

HAO, J.; WANG, Q.; ZHAO, Z. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/BiNbO₄ composite materials with visible light photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 335, p. 94-101, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.002>.

HASAN, M., M.; HOSSAIN, S.; MOFIJUR, M.; KABIR, Z.; BADRUDDIN, I., A.; KHAN, T., M., Y.; JASSIM. E. Harnessing Solar Power: A Review of Photovoltaic Innovations, Solar Thermal Systems, and the Dawn of Energy Storage Solutions. **Energies**, v. 16, n° 18, pp. 6456, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16186456>.

HEJAZI, S.; MOHAJERNIA, S.; OSUAGWU, B.; ZOPPELLARO, G.; PAVLINA, A.; ONDREJ, T.; KMENT, S.; ZBORIL, R.; SCHMUKI, P. On the Controlled Loading of Single Platinum Atoms as a Co-Catalyst on TiO₂ Anatase for Optimized Photocatalytic H₂ Generation. **Advanced Materials**, v. 32, n°16, pp. 1908505, 2020. <https://doi.org/10.1002/adma.201908505>.

HERRERA, J.; PULGARIN, C. Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO₂, has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges. **Chemical Engineering Journal**, v. 477, pp. 146875, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146875>.

HU, J.; CHEN, C.; ZHENG, Y.; ZHANG, G.; GUO, C.; LI, C., M. Spatially Separating Redox Centers on Z-Scheme ZnIn₂S₄/BiVO₄ Hierarchical Heterostructure for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Small**, v. 16, n° 37, pp. 2002988, 2020. <https://doi.org/10.1002/smll.202002988>.

HU, W.; ZHANG, J.; TIAN, J.; DANG, Y.; WANG, W.; ZHAN, H.; MA, B. Greatly enhanced photocatalytic hydrogen production on CdS/(Pt/g-C₃N₄) via dual functions of Pt on semiconductors interface. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n° 68, p. 29295-29304, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.250>.

HUANG, X.; LEI, R.; YUAN, J.; GAO, F.; JIANG, C.; FENG, W.; ZHUANG, J.; LIU, P. Insight into the piezo-photo coupling effect of PbTiO₃/CdS composites for piezo-photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, pp. 119586, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119586>.

Intergovernmental Pannel on Climate Change (IPCC). Summary for Policymakers, 2023 em: **Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/>. Acesso em 25/01/2025.

International Energy Agency (IEA). **Electricity Mid-year Update**, 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-mid-year-update-july-2024>. Acesso em 25/01/2025.

International Energy Agency (IEA). **Renewables 2024. Analysis and forecast to 2030**, 2024. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/17033b62-07a5-4144-8dd0-651cdb6caa24/Renewables2024.pdf>. Acesso em 30/01/2025.

International Energy Agency (IEA). **The Future of Hydrogen, Seizing today's opportunities**, 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. Acesso em 01/02/2025.

International Renewable Energy Agency (IRENA). **Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050**, 2020. Disponível em: <https://www.irena.org/publications/2020/Apr/Global-Renewables-Outlook-2020>. Acesso em 01/02/2025.

JIANG, Y.; ZHOU, S.; MOFARAH, S.; NIU, R.; SUN, Y.; RAWAL, A.; MA, H.; XUE, K.; FANG, X.; TOE, C.; CHEN, W.; CHEN, Y.; CAIRNEY, J.; RAHMAN, R.; CHEN, Z.; KOSHY, P.; WANG, D.; SORRELL, C. Efficient and stable piezo-photocatalytic splitting of water and seawater by interfacial engineering of

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ self-generated heterojunctions. **Nano Energy**, v. 116, pp. 108830, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108830>.

JIN, H.; GUO, Y.; ZHAO, J.; BEI, Y.; WU, Z.; SHANG, Q. Oxygen vacancy construction and in situ reduction of metal ions to enhance the photocatalytic performance of Bi₅Nb₃O₁₅. **Separation and Purification Technology**, v. 311, pp. 123276, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123276>.

JING, L.; XU, Y.; XIE, M.; LI, Z.; WU, C.; ZHAO, H.; WANG, J.; WANG, H.; YAN, Y.; ZHONG, N.; LI, H.; HU, J. Piezo-photocatalysts in the field of energy and environment: Designs, applications, and prospects. **Nano Energy**, v. 112, pp. 108508, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108508>.

KIM, J. H.; HANSORA, D.; SHARMA, P.; JANG, J.; LEE, J. S. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n° 7, p. 1908-1971, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>.

KUMARAVEL, V.; IMAM, M., D.; BADRELDIN, A.; CHAVA, R., K.; DO, J., Y.; KANG, M.; ABDEL-WAHAB, A. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. **Catalysts**, v. 9, n° 3, p-276, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory. Report LAUR**, p. 86-748. 2004.

LAY, R.; DEIJS, G.; MALMSTRÖM, J. The intrinsic piezoelectric properties of materials – a review with a focus on biological materials. **RSC Advances**, v. 11, n° 49, p. 30657-30673, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1RA03557F>.

LEBEDEV, A.; WEERASINGHE, V.; ANARIBA, F.; LI, X.; LENG, D. S.; WU, P. Urea-Assisted Synthesis of Carbon-Doped BiNbO₄ with Oxygen Vacancies and Visible Light Photocatalytic Applications. **Materials advances**, v. 3, n° 18, p. 7072-7079, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2MA00585A>.

LEE, D.; KIM, M.; DANISH, M.; JO, W. State-of-the-art review on photocatalysis for eficiente wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation. **Catalysis**

Communications, v. 183, pp. 106764, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106764>.

LI, N.; HUO, L.; SHEN, W.; DONG, Q.; ZHU, B.; HUANG, L.; MA, J. Enhanced hydrogen evolution activity by novel RuSe₂/CdS piezo-photocatalysts with piezoelectric field. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, pp. 173666, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173666>.

LI, Q.; LIU, Y.; GUO, S.; ZHOU, H. Solar energy storage in the rechargeable batteries. **Nano Today**, v. 16, p. 46-60, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.08.007>.

LI, Y.; LU, T.; MA, Z.; DONG, L.; JIA, X.; ZHANG, J. Enhancing Photocatalytic Hydrogen Production of g-C₃N₄ by Selective Deposition of Pt Cocatalyst. **Nanomaterials**, v. 11, n° 12, pp. 3266, 2021.
<https://doi.org/10.3390/nano11123266>.

LI, Z.; ZHANG, J.; WU, S.; DENG, X.; LI, F.; LIU, D.; LEE, C.; LIN, F.; LEI, D.; CHUEH, C.; ZHU, Z.; JEN, K. Minimized surface deficiency on wide-bandgap perovskite for efficient indoor photovoltaics. **Nano energy**, v. 78, pp. 105377, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105377>.

LIU, F.; XIANG, Q.; ZHANG, X.; ZHOU, H. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of Ni modified TiO₂/GO nanosheet composites. **New Journal of Chemistry**, v. 47, n° 33, p. 15694-15700, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ02597G>.

LIU, G.; ZHAO, T.; WU, J.; CHANG, M.; FEI, H.; LI, F.; YANG, S.; LI, Q. Enhanced removal and selective conversion for NO with N-vacancies g-C₃N₄/BaTiO₃ by piezo-photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 360, parte 1, pp. 130914, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130914>.

LIU, J.; LI, Q.; XIAO, X.; LI, F.; ZHAO, C.; SUN, Q.; QIAO, P.; ZHOU, J.; WU, J.; LI, B.; BAO, H.; JIANG, B. Metal-organic frameworks loaded on phosphorus-doped tubular carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen production and amine oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 590, p. 1-11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.031>.

LIU, Y.; ZENG, Q.; NING, S.; GAN, Y.; FUJITA, T.; WEI, Y.; WANG, X.; ZENG, D. CuInSe₂ nanoplatelets decorated CdS nanosheets as 2D-2D S-scheme

photocatalyst for photocatalytic H₂ generation coupled with benzyl alcohol oxidation and microplastic degradation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 333, pp. 123645, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124645>.

LONG, H.; GAO, D.; WANG, P.; WANG, X.; CHEN, F.; YU, H. Amorphization-induced reverse electron transfer in NiB cocatalyst for boosting photocatalytic H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, pp. 123270, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123270>.

MACHADO, H.; FERREIRA, A., C.; TEIXEIRA, S., F.; TEIXEIRA, J., C. Green Hydrogen Value Chain: Modelling of a PV Power Plant Integrated with H₂ Production for Industry Application. **Energies**, v. 17, n° 6, pp. 1414, 2024. <https://doi.org/10.3390/en17061414>.

MARINHO, J. Z.; NASCIMENTO L. L.; SANTOS A. L. R.; FARIA A. M.; MACHADO A. E. H.; PATROCINIO A. O. T. On the influence of hydrothermal treatment pH on the performance of Bi₂WO₆ as photocatalyst in the glycerol photoreforming. **Photochemical Photobiological Science**, v. 21, p. 1659-1675, 2022. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00249-5>.

MASEKELA, D.; HINTSHO-MBITA, N. C.; SAM, S.; YUSUF, T.; MABUBA, N. Application of BaTiO₃-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezophotocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Arabian journal of chemistry**, v. 16, n° 2, pp. 104473, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104473>.

MEGÍA, P., J.; VIZCAÍNO A., J.; CALLES, J., A.; CARRERO, A., Hydrogen Production Technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A Mini Review, **Energy&Fuels**, v. 35, n° 20, p. 16403-16415, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>.

NASCIMENTO, L. L. MARINHO, J. Z.; dos SANTOS, A. L. R.; de FARIA, A. M.; SOUZA, R. A. C.; WANG, C.; PATROCINIO, A. O. T. Photoelectrochemical reforming of glycerol by Bi₂WO₆ photoanodes: Role of the electrolyte pH on the H₂ evolution efficiency and product selectivity. **Applied catalysis A: General**, v. 646, pp. 118867, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118867>.

NASCIMENTO, L., L. **Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de Bi₂WO₆ como fotoanodos seletivos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 80 f., 2021. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.364>.

NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. **Biochemical Journal**, v. 55, n° 3, p. 416-421, 1953. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>.

NAYAK, P.; MAHESH, S.; CAHEN, D. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. **Nature review Materials**, v. 4, p. 269-285, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0097-0>.

NIE, G.; YAO Y.; DUAN X.; XIAO L.; WANG S. Advances of piezoelectric nanomaterials for applications in advanced oxidation Technologies. **Current opinion on chemical engineering**, v. 33, pp. 100693, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100693>.

NUNES, B. N. **Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por Layer-by-Layer**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 96 f. 2017. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.49>.

NUNES, B., N.; BAHNEMANN, D., W.; PATROCÍNIO, A., O., T., Efficient Photocatalytic H₂ Evolution by Hexaniobate Nanosheets Grafted with Copper Nanoclusters. **ChemPhotoChem**, v. 6, n° 7, e202100272, 2022. <https://doi.org/10.1002/cptc.202100272>.

Østergaard, P., A.; Duic, N.; Noorollahi, T.; Kalogirou, S. Renewable energy for sustainable development. **Renewable Energy**, v. 199, p. 1145-1152, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.065>.

PECORARO, C. M.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; FRANCO, F.; PALMISANO, L.; SANTAMARIA, M. A facile way to synthesize noble metal free TiO₂ based catalysts for glycerol photoreforming. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 118, p. 247-258, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.010>.

RAZAK, A.; MAHADI, A.; THOTAGAMUGE, R.; PRASETYOKO, D.; BAHRUJI, H. Photocatalytic Hydrogen Gas Production from NH₃ and Alkylamine: Route to Zero Carbon Emission Energy. **Catalysis Letters**, v. 153, p. 1013–1023, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04049-5>.

RITCHIE, H.; ROSADO, P. **Energy Mix**. OurWorldInData, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/energy-mix>. Acesso em 25/01/2025.

SADEQ, A., M.; HOMOD R., Z.; HUSSEIN A., K.; TOGUN, H.; MAHMOODI, A.; ISLEEM, H., F.; PATIL, A., R.; MOGHADDAM, A., H. Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. **Science of The Total Environment**, v. 939, pp. 173622, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173622>.

SAKATA, M.; COOPER, M. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n° 6, p. 554-563, 1979.
<https://doi.org/10.1107/S002188987901325X>.

SORDELLO, F.; CALZA, P.; MINERO, C.; MALATO, S.; MINELLA, M. More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives. **Catalysis**, v. 12, n°12, pp. 1572, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12121572>.

SUN, D.; CHEN, K.; HUANG, J., Benzenesulfonyl chloride-incorporated g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen generation by using the hydrolysate of poly(lactic acid) as sacrificial reagent. **Applied Catalysis A: General**, v. 628, pp. 118397, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118397>.

SUN, X.; ZHENG, Z.; MA, J.; XIAN, T.; LIU, G.; YANG, H. Development of ternary Pt/BaTiO₃/Bi₂O₃ heterostructured piezo-photocatalysts for antibiotic degradation. **Applied Surface Science**, v. 653, pp. 159421, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159421>.

TAHARA, S.; SHIMADA, A.; KUMADA, N.; SUGAHARA, Y. Characterization of Bi₅Nb₃O₁₅ by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with *n*-alkylamines. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n° 9, p. 2517-2524, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.017>.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n° 1, p. 37-46, 1968. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).

TENG, J.; LI, W.; WEI, Z.; HAO, D.; JING, L.; LIU, Y.; DAI, H.; ZHU, Y.; MA, T.; DENG, J. Coupling Photocatalytic Hydrogen Production with Key Oxidation

Reactions. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 63, n° 50, e202416039, 2024. <https://doi.org/10.1002/anie.202416039>.

TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n° 34, p. 210–213. 2001. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.

WANG, K.; GUO, X.; HAN, C.; LIU, L.; WANG, Z.; THOMSEN, L.; CHEN, P.; SHAO, Z.; WANG, X.; XIE, F.; LIU, G.; WANG, L.; LIU, S. Creation of Piezoelectricity in Quadruple Perovskite Oxides by Harnessing Cation Defects and Their Application in Piezo-Photocatalysis. **ACS Nano**, v. 19, n° 3, p. 3818–3829, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c14974>.

WANG, L.; GENG, X.; ZHANG, L.; LIU, Z.; WANG, H.; BIAN Z. Effects of various alcohol sacrificial agents on hydrogen evolution based on CoS₂@SCN nanomaterials and its mechanism. **Chemosphere**, v. 286, parte 1, pp. 131558, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131558>.

WANG, M.; SHEN, S.; LI, L.; TANG, Z.; YANG, J. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 5155–5164, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0752-z>.

WANG, W.; ZHANG, M.; LI, X.; ZHANG, S.; YU, F.; LI, S.; COMINI, E.; WANG, Z.; REN, K. Boosting Efficiency in Piezo-Photocatalysis Process Using Poled Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Nanorod Arrays for Pollutant Degradation and Hydrogen Production. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n° 16, p. 20497–20509, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsaami.4c01287>.

WANG, Y.; YANG, M.; CUI, K.; ZHANG, L.; WANG, X.; GE, S.; YU, J.; CHENG, Z. Band Engineering of BiFeO₃ Nanosheet for Boosting Hydrogen Evolution by Synergetic Piezo-photocatalysis. **ACS sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n° 6, p. 2300–2312, 2024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06858>.

WU, Z.; ZHU, Z.; MA, J.; ZHOU, M.; WU, Z.; YOU, H.; ZHANG, H.; LI, N.; WANG, F. High piezo-photocatalysis of BaTiO₃ nanofibers for organic dye decomposition. **Surfaces and Interfaces**, v. 48, pp. 104308, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104308>.

XING, F.; XUE, X.; LI, J.; LIU, J.; WANG, W.; DONG, W.; YUAN, H.; LIU, J. Sustainable Photocatalytic Biological Cofactor Regeneration Fueled by Selective Alcohol Oxidation over Polarized ZnIn₂S₄. **ACS Catalysis**, v. 14, n° 15, p. 11366-11377, 2024. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01703>.

XIONG, S.; LIU, Y.; LI, F.; CAO, W. A facile hydrothermal preparation of O-deficient BiNbO₄ nanorods for effective sonocatalytic decontamination. **Ceramics international**, v. 46, n° 13, p. 21790-21793, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.182>.

YOSHIKAWA, K.; YOSHIDA, W.; IRIE, T.; KAWASAKI, H.; KONISHI, K.; ISHIBASHI, H.; YAMAMOTO, K. Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 173, p. 37-42, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.024>.

YU, C.; VIOLA, G.; ZHANG, D.; STROSCIO, Z.; HU, Z.; ESKILLA, V.; GRASSO, S.; WILSON, R.; ZHOU, K.; BONINI, N.; FORTES, A.; ABRAHAM, I.; YAN, H. Structural evolution in BiNbO₄. **Inorganic chemistry**, v. 60, n° 12, p. 8507-8518, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00149>.

ZHAI, H.; QIAN, X.; KONG, J.; LI, A.; GONG, Y.; LI, H.; WU, D. Abnormal phase transition in BiNbO₄ powders prepared by citrate method. **Journal of alloys and compounds**, v. 509, n° 42, p. 10230-10233, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.077>.

ZHANG, G.; YANG, J.; ZHANG, S.; XIONG, Q.; HUANG, B.; WANG, J.; GONG, W. Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n° 2-3, p. 986-992, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.089>.

ZHONG, S.; LIU, G.; LIU, B.; WANG, W.; ZHANG, Q.; RU, X.; ZHANG, L. Piezoelectric shield Schottky barrier coupling LSPR effect promoted the elimination of 2,4-dichlorophenol by Bi@Bi₂WO₆. **Applied Surface Science**, v. 648, pp. 158939, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158939>.

ZHOU, Y.; LIU, J.; PI, R.; LIU, Q.; LIU, R.; YANG, J., Performance of photocatalytic water splitting for hydrogen production using kelp as a sacrificial agent.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 85, p. 683-693, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.363>.

ZHUK, N.; KRZHIZHANOVSKAYA, M.; BELYY, V.; MAKEEV, B. High-Temperature Crystal Chemistry of α -, β -, and γ -BiNbO₄ Polymorphs. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n° 2, p. 1518-1526, 2019.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03024>.