

Fotocatalisadores Heterogêneos Avançados Baseados em Nióbio para Remediação Sustentável de Sulfeto Inorgânico

Advanced Heterogeneous Photocatalysts for Sustainable Inorganic Sulfide Remediation

Iza F. B. Silva,^{a,b} Vitor F. de Almeida,^b Fábio L. R. Silva,^a Marcelo G. Rosmaninho,^c Flávia C. C. Moura^{b,*}

^a Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Formação Geral, CEP 35503-822, Rua Álvares de Azevedo 400, Divinópolis-MG, Brasil

^b Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 31270-901, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte-MG, Brasil

^c Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, CEP 35400-00, Rua Diogo de Vasconcelos 122, Ouro Preto-MG, Brasil

*E-mail: flaviamoura@ufmg.br

Recebido: 10 de Outubro de 2023

Aceito: 13 de Novembro de 2023

Publicado online: 6 de Fevereiro de 2024

This study addresses the issue of inorganic sulfide, a corrosive and highly toxic substance widely found in industrial effluents, causing significant economic and environmental damage. We present a compelling, economically advantageous, and environmentally sustainable alternative to conventional approaches for removing this pollutant through heterogeneous photocatalysis with visible light irradiation. Three new photomaterials were developed through chemical modifications with cobalt species and coupling the coloured molecule methylene blue as a photosensitizer to the semiconductor-based Nb₂O₅. The synthesized photocatalysts exhibit remarkable energy absorption capabilities in the 2.1 and 2.6 eV range. Among them, the Nb^(V)OC₆H₄CO material deserves special attention for its ability to almost wholly photo-oxidize the target pollutant with a half-life time of 32 minutes, complying with stringent U.S. environmental standards of only 30 ppm remaining of HS⁻ and S²⁻. Furthermore, this material demonstrates robustness by maintaining over 80% of its activity after five reuse cycles and significantly reducing the solution's toxicity, producing fewer toxic species, such as SO₃²⁻ and SO₄²⁻. This study offers a practical and sustainable solution for inorganic sulfide removal, representing notable advancements in environmental and industrial management, confirming the feasibility and potential of these photocatalysts as a promising alternative.

Keywords: Visible light irradiation; niobium(V) oxide nanomaterials; sustainable technology; kinetic analysis.

1. Introdução

A presença de sulfetos inorgânicos (S²⁻) em quantidades substanciais nos efluentes industriais é uma preocupação de magnitude significativa, tendo em vista seu impacto adverso em diversas indústrias, incluindo o refino de petróleo, o processamento de alimentos e a produção de papel.¹ A geração e emissão de sulfeto de hidrogênio (H₂S) proveniente de instalações de tratamento de águas residuais representam um desafio notável, devido ao odor nocivo, aos riscos para a saúde humana e aos danos corrosivos severos que causam aos equipamentos de processos.² A gravidade desse problema dentro das instalações de tratamento de águas é alta, onde episódios fatais podem ocorrer durante as rotinas de manutenção, enfatizando a necessidade premente de uma gestão eficaz desse poluente.

Até o momento, os métodos tradicionais de remoção de H₂S, como biofiltração, lavagem química úmida, adsorção e incineração, têm sido amplamente adotados.³⁻⁷ No entanto, essas abordagens apresentam desvantagens consideráveis, incluindo a falta de estabilidade a longo prazo, a destruição de componentes-chave ou a necessidade de produtos químicos e alto consumo de energia.⁸ Dessa forma, a necessidade de soluções mais eficientes e sustentáveis para o tratamento de resíduos contendo sulfetos inorgânicos se torna evidente.

A fotodegradação de sulfetos inorgânicos, apesar de seu potencial promissor, tem sido pouco explorada em comparação com as abordagens convencionais.⁹⁻¹¹ Além disso, a fotodegradação sob radiação UV, frequentemente utilizada, requer iluminação artificial, limitando o potencial da fotocatalise como uma tecnologia acessível e limpa.¹² Nesse contexto, uma atenção considerável tem sido dedicada ao desenvolvimento de materiais ativados por luz visível, com o intuito de melhorar os sistemas fotocatalíticos. Essa abordagem visa explorar a ativação direta dos fotocatalisadores por fontes de luz solar, tornando o processo mais econômico e ambientalmente sustentável, superando as limitações associadas à radiação UV.

Paralelamente, a química dos óxidos de nióbio, embora objeto de pesquisa desde 1941,¹³ permanece menos explorada em comparação a outros metais, como TiO₂ e ZnO, por exemplo, em processos industriais convencionais. Os óxidos de nióbio(V) apresentam propriedades únicas, incluindo uma alta temperatura de Tamman, de aproximadamente 620 °C, que os torna adequados para reações em fase líquida ou em altas temperaturas, sem a liberação de espécies de nióbio, ao contrário de outros catalisadores mais convencionais.¹⁴ Além disso, o Brasil é líder na produção de óxido de nióbio(V) em nível global através da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), a maior mineradora de nióbio do mundo. A expansão da capacidade de produção desses óxidos de nióbio no Brasil é iminente,^{15,16} com a entrada de novos produtores no mercado, projetando-se um aumento significativo na produção de nióbio nos próximos anos.^{16,17}

Dessa forma, a introdução desses materiais na fotocatalise representa uma oportunidade de pesquisa inovadora e promissora, proporcionando maior eficiência e sustentabilidade na gestão de resíduos contendo sulfeto inorgânico, com a vantagem de empregar uma tecnologia nacional baseada em óxidos de nióbio(V) modificados para ativação por luz visível, tornando o processo mais acessível economicamente. Essa abordagem visa superar as desvantagens das técnicas convencionais e oferecer uma solução eficaz e sustentável para o tratamento de poluentes ambientais.

2. Experimental

2.1. Preparação dos materiais e caracterizações

A rota sintética para a produção do nanomaterial óxido de nióbio(V) foi o método *sol-gel* adaptado baseado na técnica de automodelagem induzida por evaporação (*evaporation-induced self-assembly* – EISA).^{18–20} Em detalhes, 1,5 g do tensoativo neutro Pluronic P-123 foi dissolvido em 15 mL de etanol sob forte agitação, a 30 °C, enquanto 10 mmol de cloreto de nióbio (NbCl₅, gentilmente cedido pela CBMM) foi adicionado a essa solução, mantido sob forte agitação, por 120 min. O *sol* resultante foi colocado em estufa a 45 °C, por 6 dias, para completa evaporação do solvente e estruturação do material. O *gel* foi calcinado uma primeira vez a 350 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, para remover o tensoativo, e uma segunda vez a 400 °C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, para garantir a estrutura porosa; o material foi denominado “Nb^(V)O”. Foram realizadas múltiplas sínteses, com rendimento médio de 96%, para que esse material, após homogeneização, fosse caracterizado e usado como precursor para novas sínteses. No total, três materiais quimicamente modificados, também foram sintetizados; em dois deles, espécies de cobalto foram adicionadas, entretanto, usando rotas sintéticas distintas. A impregnação por via úmida foi escolhida como a “rota 1”; uma suspensão

de Nb^(V)O, previamente preparado, em 10 mL de etanol foi misturada a uma solução alcoólica de CoCl₂·6H₂O. A mistura final foi preparada para ter 5% mol de Co. Esta suspensão foi mantida sob agitação a 30 °C, até a evaporação do solvente. O pó obtido foi então calcinado a 400 °C, por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Essa rota foi escolhida no intuito de formar um composto semiconductor que possuísse uma junção p-n (CoO-Nb₂O₅). O material final é um sólido esverdeado (PANTONE® PMS 578 C) e foi denominado “Nb^(V)OCoO”; o rendimento médio foi de 99%. A “rota 2” teve como objetivo a obtenção de um material com diferentes proporções de espécies Co⁺² e Co⁺³, em relação ao material anterior. Resumidamente, a rota EISA relatada anteriormente foi repetida, mas com a adição de 0,5 mmol de CoCl₂·6H₂O e 9,5 mmol de NbCl₅. O sólido final possui coloração amarelo-esverdeada (PANTONE® PMS 5797 C) e foi denominado “CoNb^(V)O”, com rendimento médio das sínteses em torno de 95%. A terceira modificação foi uma fotossensibilização utilizando a molécula colorida azul de metileno. O material Nb^(V)O foi colocado em contato com uma solução aquosa saturada desse corante (1000 ppm) por 3 h. A suspensão final foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado. O material final contendo o fotocatalisador de nióbio e o corante adsorvido foi seco em estufa a 60 °C; sua coloração é um azul escuro (PANTONE® PMS 541 C), identificado como “Nb^(V)OAM”. O rendimento médio das sínteses também foi em torno de 99%.

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon modelo T64000 equipado com um detector CCD refrigerado por nitrogênio líquido. As amostras foram excitadas com a linha de 514,5 nm de um laser de íons Ar/Kr, focado nas amostras com objetiva de 50x e com 2 mW de potência na amostra. As análises de Redução em Temperatura Programada (RTP) foram feitas em aparelho Chambet-3000 da Quantachrome, com detector DCT, corrente de 150 mA, sob fluxo 22 mL min⁻¹ de uma mistura 10% H₂/N₂ (v/v) e atenuação 16. A Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) foi realizada utilizando-se um espectrômetro UV-2550 da Shimadzu. O *gap* fundamental de banda óptica (*bandgap* – E_g) dos semicondutores sintetizados foi calculado usando a teoria de Kubelka-Munk como ponto de partida.^{21,22} Para os materiais semicondutores que não absorvem (ou absorvem muito pouca) energia abaixo do intervalo do *bandgap*, os valores de refletância foram aplicados ao método matemático de Tauc,^{23–25} que permite encontrar esse valor do *gap* fundamental, usando uma extrapolação do ajuste linear. Para materiais que apresentam considerável absorção em energias menores que o E_g esperado, como semicondutores modificados, esses mesmos cálculos fornecem resultados muito imprecisos devido à limitação do modelo de Kubelka-Munk e das aproximações consideradas nesse método matemático. Nesses casos, Makula e colaboradores (2018) propuseram um tratamento matemático baseado na correção da linha base (*baseline*) da equação de Tauc.²⁶ Assim, um ajuste da *baseline* foi

feito junto à curva de inclinação abaixo da absorção fundamental; a intersecção das duas tangentes dá o valor estimado de Eg. As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome) a -196°C , faixa de pressão relativa de 0,05 a 1,0 atm. Os dados obtidos foram analisados no software ASiQwin, versão 5.21. As amostras foram previamente degaseificadas a 200°C , por 12 horas, sob vácuo. A área superficial específica foi calculada pelo método BET (faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,3).^{27,28} Para calcular a área externa específica, área de microporos específica e volume de microporos foi utilizado o método t-plot (faixa de pressão relativa 0,05 a 0,2).²⁹

2.2. Ensaio cinéticos das reações de foto-oxidação e reutilização de materiais

Para estudar a atividade dos fotocatalisadores e cinética da foto-oxidação dos sulfetos inorgânicos, foi preparada uma solução de 5000 ppm de sulfeto de sódio nona-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), com concentração determinada através de uma curva padrão. As reações foram realizadas em três diferentes temperaturas (15 , 25 e 30°C) usando 30 mg do fotocatalisador disperso em 30 mL da solução de sulfeto previamente preparada; o sistema foi mantido em agitador orbital a 230 rpm, sob irradiação de luz visível (LED *white light*, 150 W), por 4 h. Durante a reação, alíquotas de 100 μL foram coletadas em tempos específicos, diluídas e filtradas para determinação do sulfeto remanescente por espectroscopia na região UV-Vis, utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu), com leitura principal em 229,5 nm. A concentração de S^{2-} foi calculada por meio de uma curva padrão. Após as fotorreações, cada solução obtida foi submetida a um processo de filtração para separá-la do fotocatalisador e, em seguida, foi seca a temperatura ambiente para viabilizar a análise de sua composição por meio de espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram coletados a temperatura ambiente usando um LabRAM HR Evolution. As amostras foram excitadas com a linha de 633 nm de um laser Air/Krión, focado nas amostras com objetiva de 50x e com 8 mW de potência na amostra. A capacidade de reutilização dos materiais foi estudada de duas formas: (i) sem qualquer tratamento dos materiais entre os ciclos e (ii) introduzindo uma etapa de lavagem (5 mL de água, por 3 vezes) entre um ciclo e outro.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização estrutural e química dos novos materiais à base de nióbio

Para avaliar o ambiente químico da estrutura dos novos materiais, em específico das três modificações na rota sintética do material de base ($\text{Nb}^{(\text{V})}\text{O}$), como descrito na Seção 2.1., foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia

Raman e Redução em Temperatura Programada (RTP).

Os espectros Raman para os quatro materiais são altamente semelhantes, por se tratar do mesmo material semiconductor-base (Nb_xO_y). No espectro apresentado na Figura 1, as bandas destacadas em azul são comuns a todos os materiais; uma banda larga em valores de deslocamento Raman bem baixos ($< 200\text{ cm}^{-1}$) é bastante característica de sistemas amorfos ou nanoparticulados, com ordem em curtas distâncias, chamado de *Boson Peak* (BP),^{30,31} e está presente em todos os espectros entre 62 e 65 cm^{-1} . Em valores de deslocamento Raman um pouco mais elevados, é possível observar bandas entre 200 - 300 cm^{-1} características das deformações angulares de ligações Nb–O–Nb.^{19,20} Essa conexão se forma nos domínios octaédricos NbO_6 , que dão origem também a bandas entre 850 - 1000 cm^{-1} , referindo-se a sua superfície altamente distorcida e correspondente aos sítios ácidos de Brønsted.^{14,32,33} Nessa mesma região, entre 950 - 1000 cm^{-1} , surgem, também, bandas associadas ao estiramento simétrico de ligações Nb=O da superfície dos materiais.

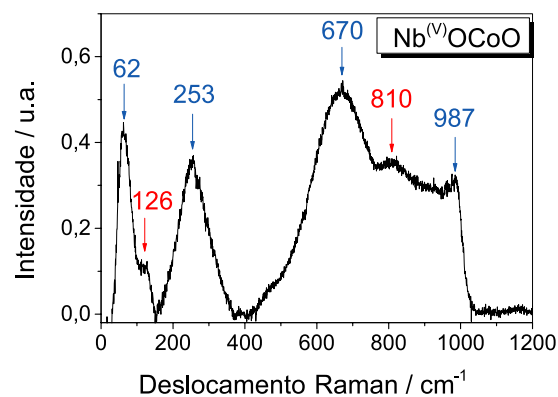


Figura 1. Espectro Raman do material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, utilizado como exemplo para representar os espectros dos demais materiais

Os domínios NbO_7 e NbO_8 , que também estão associados a centros ácidos de Brønsted, possuem também as ligações Nb–O–Nb, mas em ponte e portanto apresentam bandas entre 500 - 700 cm^{-1} .^{19,20,34} Bandas sobrepostas entre 630-700 cm^{-1} também são observadas devido ao estiramento simétrico das ligações Nb–O.

O espectro Raman do material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ apresentou alta similaridade com o espectro do material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{O}$. Essa concordância foi observada devido à limitação da análise ao intervalo de até 1250 cm^{-1} , uma vez que a presença da molécula colorida induziu uma fluorescência intensa na região do espectro Raman acima de 1250 cm^{-1} , o que comprometeu a obtenção de informações substanciais. A ausência de mudanças relevantes nos espectros, no entanto, sugere que o fotossensibilizador (molécula corante) não introduziu alterações químicas significativas na rede do semiconductor, não afetando, portanto, sua estrutura de bandas.

De acordo com a literatura, o Co_3O_4 apresenta bandas pouco intensas em seu espectro Raman, em torno de 470,

510 e 608 cm^{-1} ,^{35,36} já o CoO apresenta bandas pouco intensas e largas em 455 e 675 cm^{-1} .³⁶ Portanto, devido à alta intensidade das bandas correspondentes ao óxido de nióbio da base e à baixa quantidade de espécie de cobalto usada na modificação química dos materiais, nenhuma dessas bandas características dos óxidos de cobalto foram visíveis nos espectros dos materiais $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{CoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, provavelmente devido à sobreposição de bandas. No entanto, bandas em formato de ombros, destacadas em vermelho na Figura 1, apareceram para os dois materiais citados anteriormente, porém bem mais evidentes no material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, representado no gráfico. Essas bandas podem indicar a presença de espécies $\text{CoO}(\text{OH})$ e Co_3O_4 nanoparticulado. Enquanto as bandas em 810 a 830 cm^{-1} são bandas características da primeira espécie, os ombros na região de muito baixo valor de deslocamento Raman (110-130 cm^{-1}) podem ser atribuídos à estrutura nanoparticulada do Co_3O_4 .³⁶

Através do estudo da redutibilidade dos materiais, foi traçado um paralelo com os resultados das análises Raman em relação às espécies químicas, levando-se em conta, principalmente, a capacidade das espécies de cobalto adentrar à rede sólida do semiconductor-base de acordo com seus raios iônicos e possíveis distorções estruturais. Os resultados da Redução em Temperatura Programada (RTP) são apresentados na Figura 2.

O Nb_2O_5 puro sofre um processo de redução de +5 para +4 apenas a altas temperaturas, que variam entre de 800 a 950 $^\circ\text{C}$.³⁷⁻³⁹ No entanto, a redução pode ocorrer em temperaturas mais baixas, na faixa de 450 a 600 $^\circ\text{C}$, particularmente para espécies mais facilmente redutíveis, como as mais superficiais, bem como frações não estequiométricas.^{37,38,40,41} Já as espécies de NbO_2 podem ser reduzidas a NbO com aquecimento lento, em temperaturas acima de 1000 $^\circ\text{C}$.⁴²

A introdução de outras espécies químicas nesse óxido pode afetar significativamente a redutibilidade dos cátions Nb^{+5} superficiais e internos. No caso do cobalto, a presença das espécies +2 ou +3 deve causar modificação distinta do ambiente químico do material, resultando em diferentes perfis de redução, uma vez que seus raios e coordenações são bastante diferentes.

O raio iônico dos cátions Co^{+2} e Nb^{+5} é semelhante quando estão em coordenação octaédrica de *spin* baixo medindo 65 e 64 pm, respectivamente. Consequentemente, a substituição de cátions Nb^{+5} por íons Co^{+2} em domínios de NbO_6 internos não causaria uma distorção significativa da rede. No entanto, a substituição dos centros de NbO_8 por octaedros de Co^{+2} de *spin* alto, cujo raio iônico é 74 pm, pode provocar uma distorção na rede e potencialmente alterar a temperatura de redução do Nb^{+5} .^{43,44} Essas substituições podem ocorrer tanto no interior da estrutura, quanto em sua superfície.

Já as espécies iônicas Co^{+3} se mostram menos suscetíveis a entrar na rede do semiconductor. Uma das possibilidades seria sua entrada em sítios tetraédricos (raio do Nb^{+5} igual

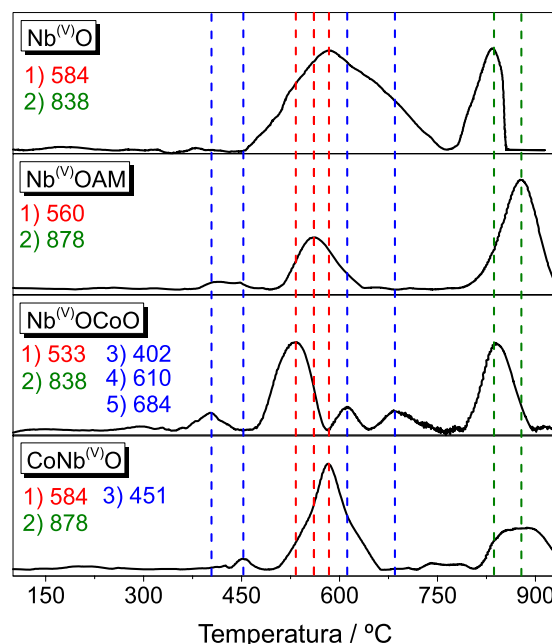


Figura 2. Comparação dos perfis de redução em atmosfera de H_2 com o aumento da temperatura. Legenda - Linhas tracejadas em azul: sinais relativos à redução de espécies de Co; em vermelho: sinais relativos à redução das espécies Nb^{+5} em superfície ou subsuperfície; em verde: sinais relativos à redução das espécies Nb^{+5} no interior do material

a 48 pm), onde seu raio se aproxima do raio do íon original (raio do Co^{+3} igual a 54 pm), no entanto a coordenação local precisaria ser modificada para octaedros de *spin* baixo, causando alta distorção na rede, o que parece ser improvável. Além disso, a substituição por íons Co^{+3} em sítios octaédricos de *spin* baixo é menos provável do que a substituição por íons Co^{+2} , devido à pequena diferença entre os raios de Co^{+2} e Nb^{+5} (65 e 64 pm, respectivamente) em comparação com a diferença entre Co^{+3} e Nb^{+5} (61 e 64 pm, respectivamente). Consequentemente, é provável que as espécies Co^{+3} estejam agrupadas na superfície do material, influenciando mais as espécies Nb^{+5} superficiais.

O comportamento redutivo dos óxidos de cobalto é descrito como $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ em temperaturas de 300 $^\circ\text{C}$ e entre 400 e 750 $^\circ\text{C}$ (com máximo de 600 $^\circ\text{C}$).⁴⁵ O material $\text{CoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ apresentou um pequeno sinal redutivo em 451 $^\circ\text{C}$ e experimentou um aumento notável na temperatura necessária para reduzir as espécies mais internas de Nb^{+5} , em relação ao NbO , passando de 838 para 878 $^\circ\text{C}$, sem nenhuma alteração na temperatura de redução das espécies superficiais. Isso sugere que, em algum momento da síntese, o material deve ter associado espécies Co^{+2} em sua rede. Por outro lado, o material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ apresentou uma diminuição significativa na temperatura de redução das espécies Nb^{+5} superficiais, passando de 584 para 533 $^\circ\text{C}$. Curiosamente, as espécies internas da estrutura mantiveram sua temperatura de redução em, aproximadamente, 838 $^\circ\text{C}$. Além disso, três sinais em temperaturas 402, 610 e 684 $^\circ\text{C}$ apareceram, provavelmente relativos às reduções das espécies $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}$ mais superficiais. Os dados de espectroscopia Raman desse material indicaram a presença

mais significativa de aglomerados superficiais contendo, principalmente, espécies de Co^{+3} , como $\text{CoO}(\text{OH})$ e Co_3O_4 nanoparticulado, o que corrobora com os resultados encontrados na análise de RTP e com a metodologia de síntese por impregnação úmida.

Para avaliar o impacto das modificações químicas nas propriedades fotofísicas dos materiais, espectros de refletância difusa foram coletados e analisados para o cálculo do *gap* fundamental de cada fotocatalisador. A Figura 3 mostra os espectros obtidos nas regiões UV e visível (200-800 nm). Materiais com ordem apenas em curtas distâncias exibem uma “cauda” na região onde começa a absorção, que é tipicamente transparente em materiais cristalinos; essa “cauda” é formada devido a estados eletrônicos localizados no *gap* entre as bandas de valência e condução. Abaixo da “cauda”, a absorção permanece alta devido às transições eletrônicas interbandas que são as mesmas dos cristais. No entanto, materiais sem ordem de longo alcance possuem algumas singularidades, resultando em espectros de absorção muito mais suaves na região interbandas.⁴⁶

É crucial enfatizar que a matemática de Tauc, com valores de p específicos para transições *direta* ($p = 1/2$) e *indireta* ($p = 2$) permitidas e transição *indireta proibida* ($p = 3$), são aplicáveis exclusivamente a materiais semicondutores que não absorvem (ou absorvem muito pouco) energia abaixo do *bandgap* fundamental. Usando os valores de refletância, podemos empregar esse modelo efetivamente, conforme descrito na Tabela 1. Em relação aos materiais utilizados neste trabalho, é fundamental utilizar esse método sem nenhuma alteração apenas para $\text{Nb}^{(V)}\text{O}$, uma vez que é o

único material a ter apenas uma absorção em toda a faixa do espectro, como indica a linha vermelha na Figura 3.

A partir dos valores encontrados, é possível notar que esse material é um semicondutor de *bandgap* fundamental indireto, como já destacado na literatura para óxidos de nióbio,⁴⁷ porém seu valor de absorção se mostrou menor que os já descritos, sendo capaz de absorver energias a partir do UVA, especificamente em um comprimento de onda de aproximadamente 400 nm.

Muitos estudos de Tauc (1974) mostram que as transições indiretas são as mais comuns em semicondutores com características não cristalinas^{48,49} e a alta lacuna de absorção fundamental dos compostos do sistema Nb–O é devido aos processos de transferência de carga nos grupos NbO_x ($2p \rightarrow 4d$).⁵⁰

Para a estimativa dos valores de *bandgap* dos materiais quimicamente modificados, foi necessária uma modificação na matemática de Tauc, já que uma aplicação direta desse método a materiais que apresentam considerável absorção em energias abaixo do E_g do semicondutor de base resulta em uma estimativa imprecisa desse parâmetro;²⁶ isso pode ser visto na Figura 3, linhas verde, magenta e azul. Muitos pesquisadores da área estão cientes desse problema e já sugeriram vários outros modelos matemáticos que melhoram a estimativa do E_g nesses casos.⁵¹⁻⁵³

Makula e colaboradores (2018) propuseram um tratamento matemático simples, que se baseia na correção da *baseline* da equação de Tauc para os ajustes lineares aplicados às inclinações abaixo da absorção fundamental; essa nova linha de base desempenhará o papel de abscissa e a intersecção das duas linhas dará o valor estimado

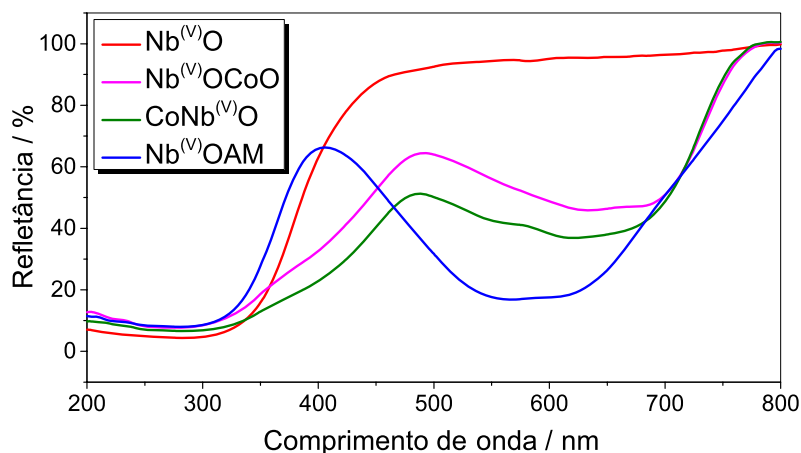


Figura 3. Paralelo entre os espectros de refletância difusa para os semicondutores sintetizados

Tabela 1. Valores de *bandgap* calculados para o material $\text{Nb}^{(V)}\text{O}$, usando a extrapolação da curva do método de Tauc.

E_g / eV		
$p^* = 1/2$ (direta permitida)	$p^* = 2$ (indireta permitida)	$p^* = 3$ (indireta proibida)
$3,59 \pm 0,18$	$3,14 \pm 0,16$	$2,95 \pm 0,15$

* O expoente utilizado na equação de Tauc é $p-1$. Devido a esse fato, é possível encontrar números invertidos em literaturas relacionadas.

do verdadeiro E_g .²⁶ Assim, a matemática Tauc corrigida pela proposta de Makula *et al.* foi usada para encontrar o valor de E_g^{Tauc} dos materiais quimicamente modificados ($\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$, $\text{CoNb}^{(V)}\text{O}$ e $\text{Nb}^{(V)}\text{OAM}$).

Como não é possível saber se o *gap* fundamental desses materiais é direto ou indireto, ou se suas transições nesse intervalo de banda são permitidas ou proibidas, os valores de $p = 1/2$ e $3/2$ para transições diretas permitidas e proibidas, respectivamente, e 2 e 3 para transições indiretas permitidas e proibidas, respectivamente, foram calculados e estão apresentados na Tabela 2.⁵⁴ As transições proibidas fundamentais, embora mais raras e de mais fraca absorção, também foram consideradas, uma vez que materiais de Nb quimicamente modificados já foram relatados com intervalos de banda cujas transições proibidas deram origem ao *bandgap* fundamental do material.^{50,55-57}

Apesar dos valores semelhantes, indicando um bom ajuste do método, apenas duas transições diretas permitidas são observadas para os materiais quimicamente modificados com cobalto. No entanto, para os outros tipos de transição, três intervalos de absorção foram encontrados. Esses materiais apresentam duas transições mais intensas – uma a, aproximadamente, 3,5 eV (relativa à estrutura do Nb_2O_5), e outra em 2,6 eV – e uma mais fraca, em energia 1,6 eV. Consequentemente, é razoável concluir que esses materiais se mantêm como semicondutores de *bandgap* indireto, cuja energia encontra-se na região visível do espectro eletromagnético. No entanto, é difícil afirmar quais desses estados de absorção indiretos são, de fato, o E_g , uma vez que a absorção em 477 nm é mais intensa e parece se originar de uma transição permitida, enquanto a transição em 775 nm é mais fraca e parece se originar de uma transição proibida. No entanto, há casos de materiais cujas transições proibidas são degeneradas com outras transições, como por exemplo no TiO_2 , onde a transição indireta permitida possui mesma energia que a direta proibida.²⁴ Como resultado, é difícil garantir a natureza de uma transição apenas pelo método usado e, assim, determinar sem sombra de dúvidas qual seria o valor mais adequado para E_g .

O *bandgap* do CoO medido por absorção óptica é de 2,80 eV para o *gap* indireto⁵⁸ e 5,43 eV para o direto.⁵⁹ Esta lacuna de absorção indireta também é encontrada para espécies de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{CoO}(\text{OH})$)⁶⁰ e para o Co_3O_4 , que possui íons Co^{+3} e Co^{+2} em sua estrutura. Esse último óxido possui duas bandas de transferência de carga, uma entre as espécies Co^{+2} e Co^{+3} e outra entre O^{-2} e Co^{+2} . O primeiro processo é menos energético (aproximadamente 1,6 eV), sendo apenas uma oxirredução interna na rede, correspondente à banda de absorção do campo ligante, com a transferência de cargas entre Co^{+2} e Co^{+3} , cujas lacunas atuam como aceptores de elétrons.^{61,62} O segundo processo é mais energético (2,8 – 2,9 eV) e corresponde à banda de transferência de carga dos íons óxido para os íons Co^{+2} .⁶²⁻⁶⁴

As faixas e absorção na região da luz visível exibidas pelos materiais modificados com cobalto podem ser justificadas por três possíveis situações: (i) pela formação de óxidos semicondutores aglomerados na superfície do material, capazes de absorver em diferentes comprimentos de onda; (ii) substituindo íons Nb^{+5} na rede – o que ocorre no processo de dopagem de semicondutores –, resultando em níveis de energia entre bandas, estreitando o *bandgap* e causando um desvio para o vermelho;⁶⁵ ou (iii) por uma geração de defeitos associados a vacâncias de oxigênio, resultando em centros de cor que absorvem a radiação da luz visível.^{66,67} Este último é o mais relatado na literatura, no entanto, no caso dos materiais sintetizados nesse estudo, não há dados suficientes para afirmar qual caso melhor descreve a diminuição de seus *bandgaps*.

O material $\text{Nb}^{(V)}\text{OAM}$ apresentou três regiões de absorção para todos os tipos de transição, porém, apesar do erro, os valores para a transição indireta permitida foram ligeiramente menores. É razoável propor que esse material tenha mantido o *bandgap* indireto, assim como os demais. Novamente, a primeira transição é a mais intensa e diz respeito à fase Nb_2O_5 , entretanto, o material apresenta uma transição também bastante intensa em 729 nm (Figura 3), que corresponde, provavelmente à molécula orgânica azul

Tabela 2. Valores de *bandgap* dos materiais quimicamente modificados calculados a partir da extrapolação das curvas de Tauc com linhas de base corrigidas.

Material	$E_g^{\text{Tauc}} / \text{eV}$	
	$p = 1/2$	$p = 3*2, 2 \text{ e } 3$
$\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$	$3,57 \pm 0,18$	$3,43 \pm 0,17$
	-	$2,60 \pm 0,13$
$\text{CoNb}^{(V)}\text{O}$	$1,72 \pm 0,086$	$1,636 \pm 0,082$
	$3,54 \pm 0,17$	$3,46 \pm 0,17$
$\text{Nb}^{(V)}\text{OAM}$	-	$2,60 \pm 0,13$
	$1,739 \pm 0,087$	$1,642 \pm 0,082$
$\text{Nb}^{(V)}\text{OAM}$	$3,67 \pm 0,18$	$3,32 \pm 0,16$
	$2,11 \pm 0,11$	$2,11 \pm 0,11$
	$1,880 \pm 0,094$	$1,798 \pm 0,089$

de metileno. Assim, o fotocatalisador pode ser ativado por luz visível, através do mecanismo de fotossensibilização. A molécula de azul de metileno tem dois grandes sinais de absorção em 665 e 615 nm, o que equivale a 1,9 e 2,0 eV, respectivamente.⁶⁸ Valores próximos são mostrados na Tabela 2 e as diferenças estão dentro do erro. Assim, apesar de acoplado ao material base, o fotossensibilizador não teve sua estrutura significativamente alterada e deve ser capaz de ativar o fotocatalisador com irradiação de luz visível.

O conhecimento sobre absorção óptica é extremamente crítico para todas as aplicações de semicondutores de baixa cristalinidade/policristalinos utilizados em sistemas irradiados. No entanto, devido ao seu considerável alargamento das bandas de valência e condução, o *bandgap* não é uma propriedade isenta de erros de interpretação. De acordo com estudos de Mullerova e Sutta (2017), não existe uma regra geral para selecionar um método adequado a ser aplicado. Recomenda-se a utilização do modelo que resulta

em maior tendência linear e que leve à menor incerteza na determinação do *bandgap*, sempre especificando qual foi esse método.⁶⁹

As propriedades estruturais foram estudadas através de dados coletados por fissorção de N₂, aplicando o método BET para o cálculo das áreas superficiais específicas. Os dados texturais obtidos pela adsorção/dessorção de N₂ para os materiais sintetizados estão resumidos na Figura 4, juntamente com suas respectivas isotermas.

Todos os materiais apresentaram isotermas com perfil do tipo II, característico de materiais majoritariamente não porosos ou macroporosos, que permitem adsorção irrestrita mono-multicamada até altas pressões relativas. As histereses registradas nas isotermas dos materiais Nb^(V)O e Nb^(V)OAM indicam a presença de uma quantidade considerável de mesoporos na estrutura sólida, apesar de não serem classificados como materiais predominantemente mesoporosos.

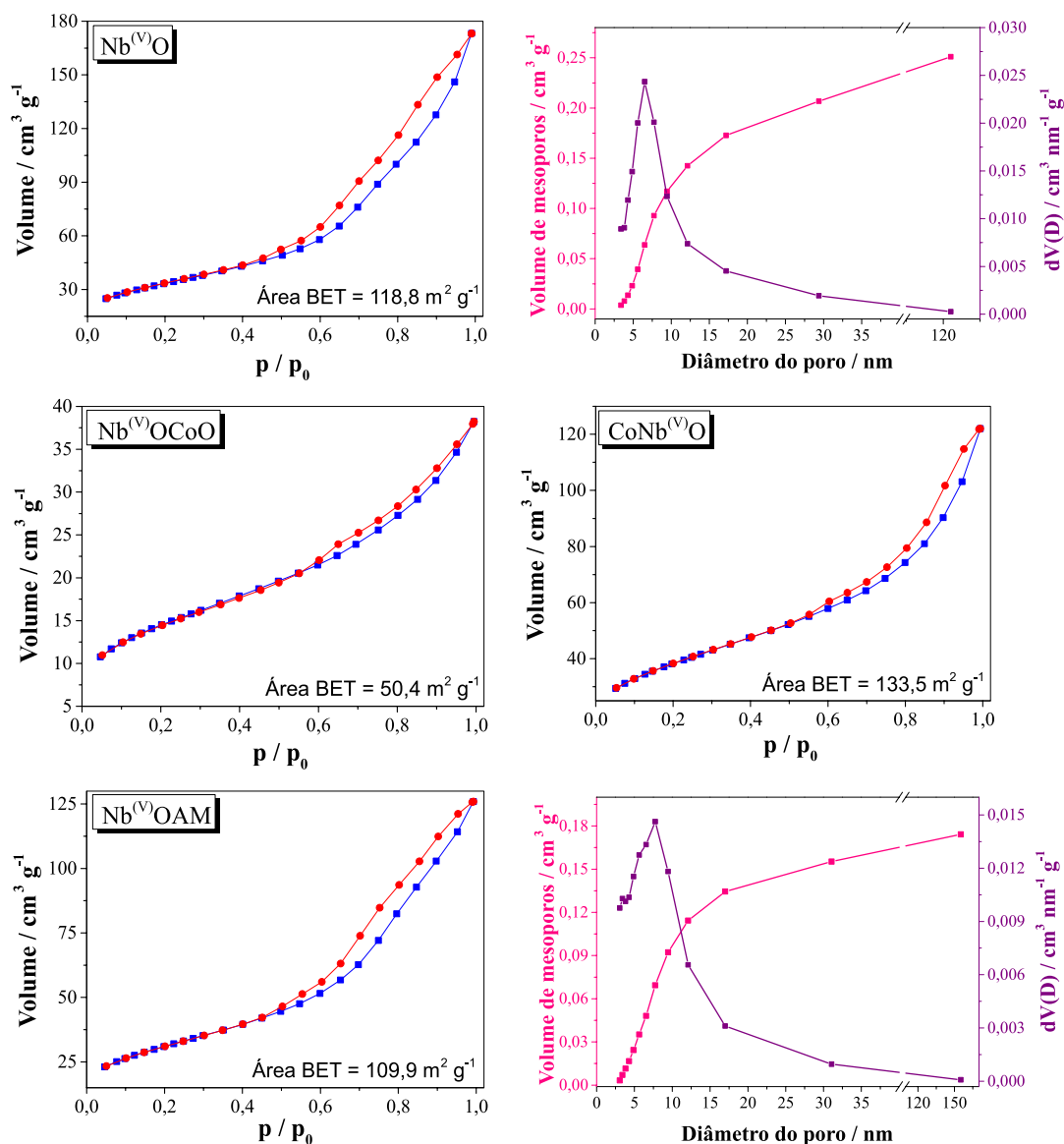


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ construídas com 25 pontos durante a adsorção e 20, na dessorção

Os materiais que foram submetidos à modificação química com espécies de cobalto, $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{CoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, não exibiram histereses em seus perfis das isotermas. No entanto, são materiais que possuem mesoporos, típicos da rota de síntese baseada na automodelagem induzida por evaporação, utilizando um *soft-template*, que exibem poros com uma grande variedade de formas e tamanhos. A configuração da estrutura porosa desses semicondutores, incluindo o tamanho e a forma dos poros, é provavelmente influenciada pelas espécies de cobalto formadas durante o processo de síntese. A impregnação de óxidos de cobalto na superfície do fotocatalisador resulta no fechamento de poros, com impactos diretos na redução da área superficial específica do material,²⁰ conforme observado na redução de 58% na área superficial específica do material $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, produzido por meio da rota de impregnação, em comparação com a área BET original. Outra influência pode ser atribuída à inserção de íons com diferentes coordenações e estados de oxidação na estrutura, o que pode não afetar significativamente a área superficial, mas pode resultar no aumento ou diminuição do tamanho dos poros, como pode ter ocorrido no material $\text{CoNb}^{(\text{V})}\text{O}$. Nenhum dos materiais teve indícios relevantes de microporos.

A área superficial específica dos óxidos de nióbio(V) encontrada na literatura difere amplamente, com valores variando de 50 a 160 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$,⁷⁰⁻⁷⁴ em geral. Dentro do erro, os materiais $\text{CoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ estão praticamente com a mesma área superficial específica que o material base, sendo que o último perdeu apenas 7% da primeira área

superficial específica, provavelmente devido ao processo de impregnação da molécula orgânica.

3.2. Testes de foto-oxidação de sulfeto inorgânico

A remoção de sulfeto inorgânico da solução aquosa, através de fotocatalise com luz visível, foi monitorada por espectroscopia UV-Visível acompanhando a banda principal em 229,5 nm. As reações foram feitas em três temperaturas diferentes para o cálculo da energia de ativação das fotorreações. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5 a 7. O pH inicial das reações era 11 e, ao final, 9. Assim, as espécies predominantes eram HS^- (majoritariamente) e S^{2-} . A perda de sulfeto na forma de H_2S foi desconsiderada, pois os estudos cinéticos foram realizados em sistema fechado e, também, devido à baixa quantidade dessa espécie pelo pH reacional acima de 8.

A atividade do material puro e do branco da reação são bastante semelhantes, uma vez que o $\text{Nb}^{(\text{V})}\text{O}$ não é um semicondutor ativado por luz visível, portanto a degradação do sulfeto inorgânico provavelmente está ocorrendo, em uma taxa bem lenta, apenas através de processos de fotólise.

Os estudos cinéticos foram feitos tratando as reações fotocatalítica como sendo de pseudo-ordem zero, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, para traçar um comparativo com a literatura, onde a maioria das reações de fotocatalise são descritas como sendo de ordem um.^{75,76} Os modelos foram verificados através de testes estatísticos, como o coeficiente de determinação (R^2) e o teste não-linear do qui-quadrado (χ^2),⁷⁷ implicando em

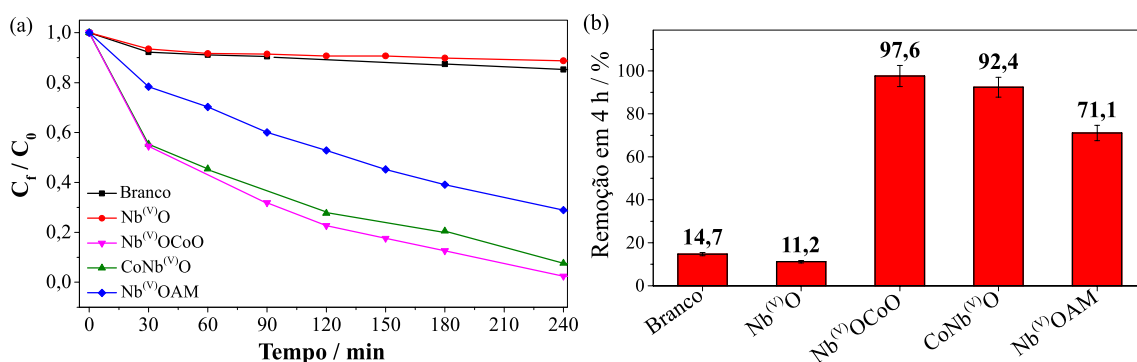


Figura 5. (a) Tendências cinéticas e (b) resultados da foto-oxidação de uma solução 4000 ppm de S^{2-} , a 15 °C

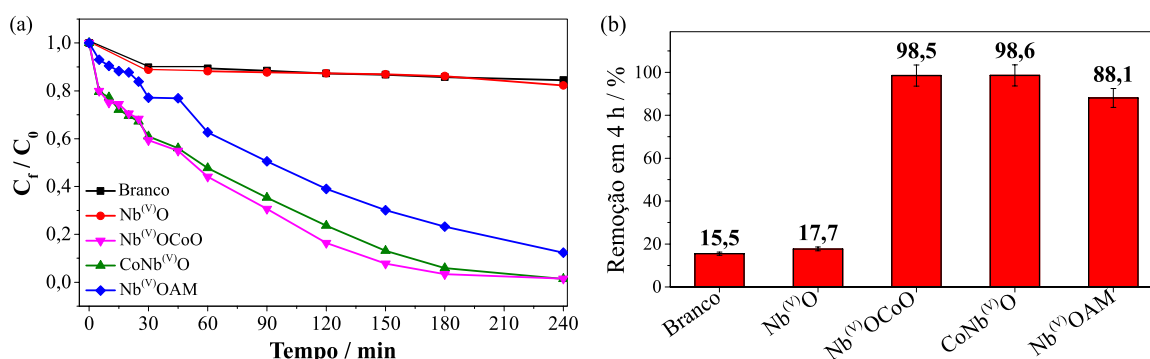


Figura 6. (a) Tendências cinéticas e (b) resultados da foto-oxidação de uma solução 4000 ppm de S^{2-} , a 25 °C

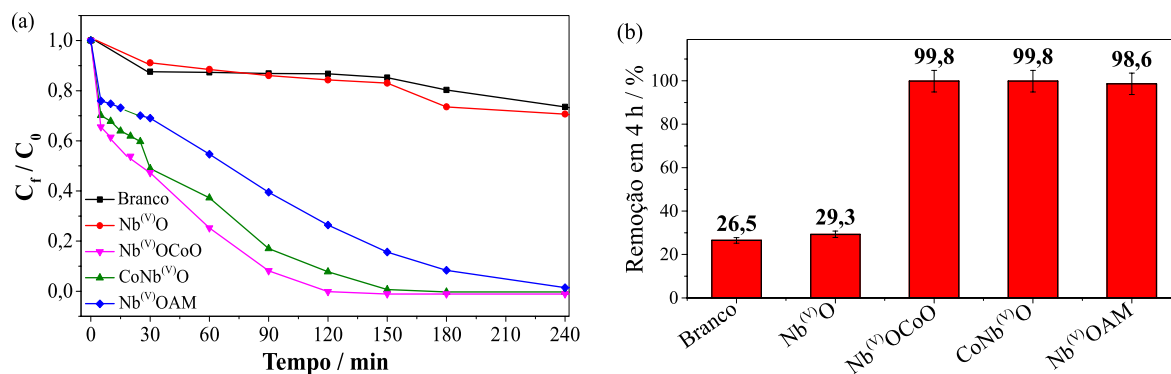


Figura 7. (a) Tendências cinéticas e (b) resultados da foto-oxidação de uma solução 4000 ppm de S^{2-} , a 35 °C

reações fotocatalíticas que também seguem cinética de pseudo-primeira ordem, como na maior parte da literatura. A Tabela 3 mostra os valores da constante de velocidade aparente (k_{ap}) e os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) calculados segundo esse mecanismo, para cada fotocatalisador, nas três temperaturas de estudo.

Os materiais modificados com cobalto mostraram desempenhos fotocatalíticos bastante diferentes, o que evidencia suas distinções químicas e estruturais, principalmente no que diz respeito à distribuição das espécies iônicas de cobalto na rede sólida do material de base. O fotocatalisador $Nb^{(V)}OCoO$ apresentou constantes de velocidade mais elevadas em todas as temperaturas apesar de sua baixa área superficial específica em relação ao outro material de cobalto. A maior quantidade de espécies Co^{+3} superficial apontada nas caracterizações por espectroscopia Raman e RTP, talvez tenha contribuído para uma maior separação de cargas, devido à estabilização do campo ligante, reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de carga formados na ativação do material. Além disso, o óxido de nióbio(V) é um semiconductor do tipo *n* devido ao déficit de oxigênio na sua estrutura sólida. O cloreto de cobalto hexahidratado, quando calcinado, dá origem a óxidos que são considerados semicondutores do tipo *p* devido ao seu

déficit de metais.⁷⁸ Essa combinação de óxidos origina um material híbrido que contém uma junção *p-n*, capaz de criar um campo elétrico interno na rede sólida.^{78,79} Esse campo auxilia o transporte dos portadores de carga através dele, resultando em uma menor taxa de recombinação, o que aumenta a eficiência do fotocatalisador.²⁰ Na Figura 7(a) é possível visualizar melhor o desempenho superior desse material (linha magenta), em relação ao material $CoNb^{(V)}O$ (linha verde), após 2 h de reação, quando o primeiro já oxidou cerca de 99% do sulfeto inorgânico, enquanto o segundo, cerca de 93%.

Apesar disso, o material $CoNb^{(V)}O$ também apresentou alto desempenho como fotocatalisador, o que pode ser atribuído a sua alta área superficial, contando com maior número de sítios ativos. É razoável pensar que os materiais modificados com cobalto apresentem maiores constantes de velocidade em comparação ao material $Nb^{(V)}OAM$, pois o último é ativado indiretamente através do mecanismo de fotossensibilização.

Embora os gráficos cinéticos revelem a capacidade do material fotossensibilizado ($Nb^{(V)}OAM$) de oxidar as espécies de sulfeto em solução, é importante destacar que esse material não se apresenta como um fotocatalisador tão promissor quanto os outros dois materiais modificados

Tabela 3. Parâmetros cinéticos encontrados para a atividade fotocatalítica de pseudo-primeira ordem dos materiais.

Material	T / °C	$k_{ap} / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
$Nb^{(V)}O$	15	$0,0172 \pm 0,0006$	4020 ± 141
	25	$0,06 \pm 0,01$	1232 ± 316
	30	$0,13 \pm 0,01$	532 ± 44
$Nb^{(V)}OCoO$	15	$1,60 \pm 0,05$	43 ± 1
	25	$1,9 \pm 0,4$	36 ± 7
	30	$2,2 \pm 0,3$	32 ± 4
$CoNb^{(V)}O$	15	$0,76 \pm 0,02$	91 ± 3
	25	$1,4 \pm 0,1$	50 ± 3
	30	$1,508 \pm 0,005$	$46,0 \pm 0,1$
$Nb^{(V)}OAM$	15	$0,55 \pm 0,06$	127 ± 14
	25	$1,0 \pm 0,3$	70 ± 18
	30	$1,4 \pm 0,5$	50 ± 18

com espécies de cobalto. O material apresentou alta taxa de lixiviação da molécula corante, evidenciada pelo aparecimento de uma banda em 665 nm no espectro UV-Vis da solução reacional, característico do azul de metileno. Além disso, é possível observar pequenas bandas na região de 570-590 nm (amarelo), provenientes de produtos de degradação dessa molécula, o que sugere que o material insere um novo contaminante no meio e que ele, ainda, entra em competição com o contaminante alvo no processo de foto-oxidação. Esses aspectos apontam para a necessidade de considerar cuidadosamente a eficácia e a seletividade dos fotocatalisadores em aplicações ambientais e industriais.

As constantes de velocidade aparente nas três condições de temperatura foram utilizadas para calcular a energia de ativação (E_a) das fotorreações, através da equação de Arrhenius, e os resultados estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Energias de ativação das reações de foto-oxidação de sulfetos inorgânicos.

Material	E_a / kJ mol ⁻¹
Nb ^(V) O	96 ± 10
Nb ^(V) OCoo	15 ± 2
CoNb ^(V) O	34 ± 3
Nb ^(V) OAM	45 ± 2

Os valores calculados corroboram com as discussões anteriores; o material Nb^(V)OCoo apresenta a menor energia de ativação, conseqüentemente tem a maior velocidade na reação fotocatalítica. Vemos também que a reação utilizando apenas o material puro (Nb^(V)O) possui uma alta energia de ativação; essa energia é atribuída, provavelmente, à fotólise do sulfeto.

A solução final das fotorreações teve sua composição analisada por espectroscopia Raman, da mesma forma que a solução estoque. A química inerente a soluções aquosas contendo polissulfetos e oxoânions de enxofre é notadamente complexa, uma vez que as interações entre íons em solução têm o potencial de influenciar as frequências vibracionais, diferindo das frequências associadas a íons isolados. O intuito foi obter informações qualitativas e identificar as espécies formadas em cada solução após o período de reação, para isso, a análise dos espectros Raman se revelou uma abordagem sólida.

O espectro Raman da solução pós-reacional empregando o material Nb^(V)OAM não foi apresentado devido à alta fluorescência observada em toda a faixa de análise. Essa fluorescência é possivelmente atribuída à lixiviação do corante azul de metileno. A complexidade significativa do espectro tornou inviável a aplicação de técnicas de deconvolução de sinais para sua interpretação adequada. A faixa acima de 1200 cm⁻¹ de todos os outros espectros também foi omitida pelo mesmo motivo. Assim, as bandas relativas às espécies iniciais, H₂S e HS⁻ (2590 e 2570 cm⁻¹, respectivamente),⁸⁰ não puderam ser observadas. No entanto, foi possível identificar os produtos de degradação do sulfeto

inorgânico usando apenas a faixa inicial do espectro.

A Figura 8 mostra o espectro da solução estoque, relativa ao reagente de partida (Na₂S·9H₂O), que já mostrava certo grau de degradação, apresentando uma mistura de polissulfetos e oxoânions de enxofre. A banda de maior intensidade em 433 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico das ligações S–S nos polissulfetos S₄²⁻ e S₅²⁻.⁸¹ De acordo com a intensidade relativa das bandas, estes parecem estar em maior quantidade que as outras espécies de sulfeto oxidado. Segundo a literatura, os polissulfetos S₂²⁻ até S₈²⁻ não apresentam bandas acima de 550 cm⁻¹, enquanto a maioria dos oxoânions de enxofre apresentam bandas em frequências acima desse valor.⁸⁰⁻⁸⁴ Apesar disso, o grau de oxidação da solução estoque é considerado baixo, por ser constituído basicamente de polissulfetos, que também são tóxicos aos seres vivos.

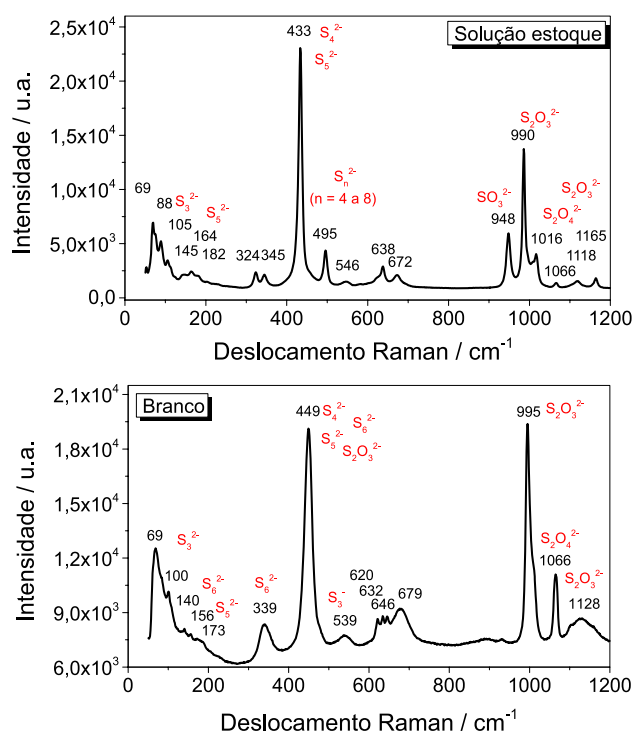


Figura 8. Espectros Raman para a solução estoque, utilizada nas fotorreações, e para a solução irradiada por luz visível durante 4 h, na ausência de fotocatalisador (branco)

Neste contexto, podemos usar essa degradação parcial da solução estoque como algo vantajoso, já que, assim, a solução se aproxima mais de um efluente real, com mistura de espécies, ao contrário de uma solução contendo apenas o substrato. Os produtos encontrados no branco da reação mostraram que houve uma pequena oxidação dos sulfetos e polissulfetos, em relação à solução estoque, e aumento na quantidade de ânions de enxofre com maiores estados de oxidação. A banda relativa ao estiramento simétrico das ligações S–S, que aparece, agora, em 449 cm⁻¹ e coincide com o valor esperado para as espécies S₄²⁻, S₅²⁻, S₆²⁻ e S₇²⁻,^{80,81,83} possui intensidade relativa tão alta quanto a banda em 995 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico

das ligações S–O, presentes no íon tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).^{82,83} No entanto, a grande quantidade de bandas relativamente intensas, correspondentes a polissulfetos, ainda é muito alta em relação as bandas de ânions de enxofre com alto estado de oxidação, portanto, apenas a irradiação com luz visível não é capaz de degradar significativamente os substratos, como também foi mostrado no estudo cinético.

Quando olhamos os espectros relativos às soluções após os testes de fotocatalise (Figura 9), vemos uma grande redução na quantidade e intensidade das bandas que representam os polissulfetos, em relação aos ânions com maior estado de oxidação. Até o material não modificado ($Nb^{(V)}O$) foi capaz de oxidar significativamente os polissulfetos presentes, porém, como mostrado na cinética, este material não foi capaz de degradar de maneira substancial o substrato principal (espécies S^{2-} e HS^-).

O espectro referente ao uso do material $CoNb^{(V)}O$ é bastante parecido com o do material sem modificações, porém, o que chama a atenção é o aumento de intensidade da banda em 1066 cm^{-1} em relação a banda em 995 cm^{-1} . Como já dito, a última banda refere-se ao íon $S_2O_3^{2-}$, cujo estado de oxidação do enxofre é +2. Já a banda em 1066 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação S–O na espécie $S_2O_4^{2-}$, onde o enxofre encontra-se mais oxidado ($NOX = +3$).^{84–86} Enquanto na solução da fotorreação com o material não modificado esses sinais tem intensidade relativa de 3:1, para o material $CoNb^{(V)}O$ essa relação torna-se 3:2, um aumento de cerca de 50% nas espécies mais oxidadas.

A fotorreação utilizando o material $Nb^{(V)}OCoO$ parece ser a mais promissora, pois além de possuir a maior velocidade de reação (Tabelas 3 e 4), mostra, através do espectro Raman, que as espécies de polissulfetos foram,

em sua grande maioria, degradadas. O gráfico de cinética já apresentado também mostrou que o substrato principal foi praticamente todo degradado. As intensidades relativas das bandas no espectro da Figura 9 mostram que as espécies predominantes de sulfeto possuem, agora, estados de oxidação iguais a +4 (SO_3^{2-} , cuja deformação angular simétrica gera a banda em 609 cm^{-1})⁸³ e +6 (estiramentos simétricos dos grupos SO_4^{2-} e SO_3^- – proveniente do $HO-SO_3^-$ – que geram bandas em 983 e 1056 cm^{-1} , respectivamente),^{80,87} os maiores possíveis para o enxofre. As espécies sulfito, sulfato e hidrogenossulfato são menos tóxicas que o sulfeto e polissulfetos inorgânicos.

A capacidade de reuso dos materiais foi estudada de duas maneiras: (a) sem submetê-los a qualquer tratamento e (b) fazendo uma lavagem simples com água entre as reações. Os resultados são mostrados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Para o reuso sem nenhum tratamento entre as reações, os resultados mostram uma redução significativa na atividade fotocatalítica dos materiais ao longo dos ciclos. No caso dos materiais contendo cobalto, isso ocorre devido à inativação dos sítios ativos através da adsorção de produtos de reação a eles, principalmente as espécies de sulfato, como já foi reportado na literatura.^{88,89} Uma evidência dessa adsorção pôde ser observada pela mudança na coloração dos fotocatalisadores modificados com cobalto, inicialmente esverdeados e, ao final das reações, pretos. Portanto, esses materiais possuem algumas limitações físico-químicas, como perda de área de superfície e porosidade, que afetam seu tempo de vida e desempenho.⁹⁰ Apesar da redução das atividades fotocatalíticas, esses materiais ainda apresentam melhor desempenho na fotorreação, nos 5 ciclos, quando

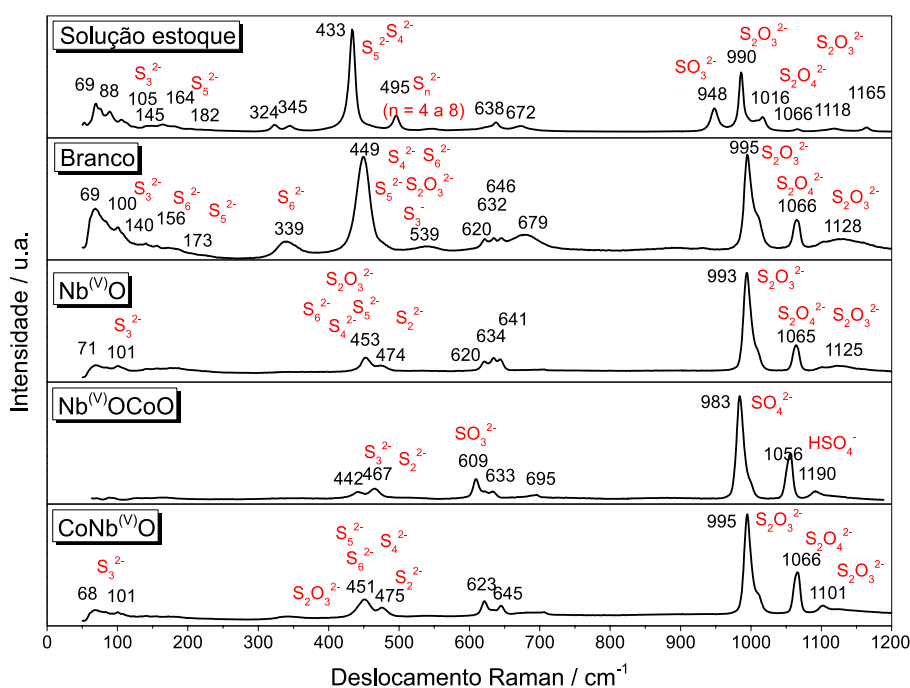


Figura 9. Espectros Raman da solução estoque e de todas as soluções reacionais após 4 h de irradiação com luz visível

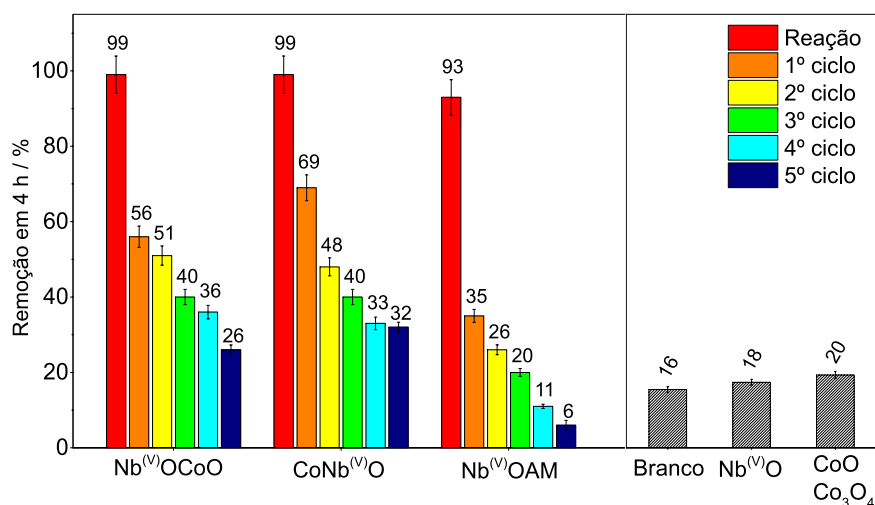


Figura 10. Resultados da remoção de sulfeto inorgânico após 5 ciclos de reuso, sem tratamento dos materiais entre reações. À direita estão os valores de referência do branco e dos óxidos precursores

comparados às reações sem fotocatalisador (branco), usando o material sem modificações (Nb^(V)O) e mesmo com o uso dos óxidos CoO/Co₃O₄ puros como fotocatalisadores.

Para os reusos com o material fotossensibilizado, o corante azul de metileno foi quase completamente lixiviado ao longo dos ciclos de reação. Isso foi visível, pois o material perdeu praticamente toda sua coloração azul à medida que os testes de reuso ocorriam e as soluções foram ficando azuladas, em proporção. Portanto, já era esperado que a atividade desse material fosse muito reduzida.

Observa-se um notável aumento na atividade dos fotocatalisadores contendo cobalto quando são submetidos a etapas de lavagem com água entre os ciclos de reuso. Esse procedimento possibilita a quase completa regeneração dos materiais, restaurando sua eficácia. Esse fenômeno é atribuído à remoção dos compostos adsorvidos que ocupavam e inativavam os sítios ativos dos fotocatalisadores; após a lavagem, os materiais recuperaram suas colorações iniciais. Além disso, é considerável que mesmo após passarem por cinco ciclos de reação, os fotocatalisadores

contendo espécies de cobalto mantêm uma atividade fotocatalítica igual ou superior a 80%. Os resultados experimentais indicam que esses materiais atingem um equilíbrio em relação à perda de atividade, demonstrando uma estabilidade relevante ao longo dos ciclos de reuso. Essa constância na performance é um indicativo promissor para a aplicação prática desses materiais em processos de degradação de sulfetos inorgânicos.

Já o material fotossensibilizado possui o mesmo comportamento apresentado anteriormente, perdendo de maneira considerável sua atividade já na segunda reação do ciclo devido a lixiviação do fotossensibilizador, como já mencionado.

4. Conclusões

Os resultados desse estudo evidenciam a viabilidade e o potencial de aplicação de fotocatalisadores à base de Nb₂O₅ sujeitos a modificações químicas que permitem

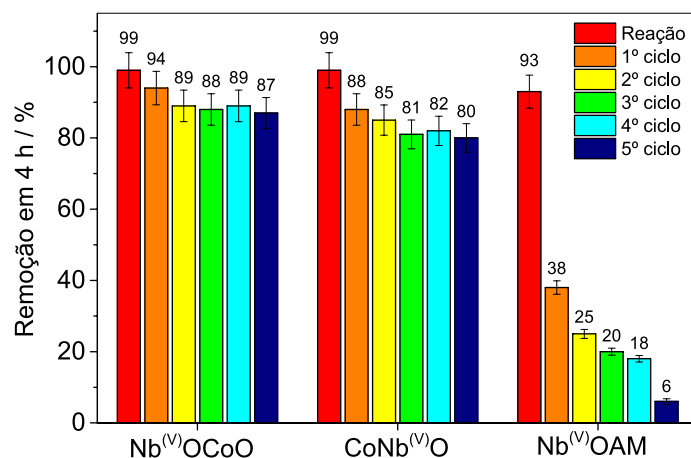


Figura 11. Resultados da remoção de sulfeto inorgânico após 5 ciclos de reuso, com lavagem dos materiais entre reações, usando água

sua ativação por luz visível, constituindo uma alternativa eficaz, ecologicamente correta e economicamente vantajosa quando comparada aos métodos convencionais de remoção de sulfetos inorgânicos de efluentes. Adicionalmente, apresentam-se como uma solução mais acessível e ambientalmente sustentável até em comparação a processos de fotocatalise heterogênea que dependem de luz UV. A alteração química, entretanto, desempenha um papel crucial na obtenção de materiais eficazes e o *design* da síntese se mostrou como uma etapa fundamental para o êxito de cada material.

Dentre os materiais desenvolvidos, o fotocatalisador Nb^(V)OCoo se destaca, exibindo a maior constante de velocidade aparente (0,022 min⁻¹) e o menor tempo de meia-vida de reação (32 min), a 30 °C. Surpreendentemente, mesmo com a menor área superficial específica, o material manteve uma atividade superior a 80% mesmo após cinco ciclos de reuso, superando em muito a eficiência de seus precursores. Além disso, os produtos da foto-oxidação gerados por esse fotocatalisador são predominantemente compostos de menor toxicidade, como espécies SO₃²⁻ e SO₄²⁻, em comparação com o substrato inicial. O material CoNb^(V)O também se destacou, graças à sua elevada área superficial, possuindo um grande número de sítios ativos que contribuíram para seu excelente desempenho fotocatalítico.

Por outro lado, o material fotossensibilizado Nb^(V)OAM, embora capaz de oxidar as espécies de sulfeto em solução, demonstrou limitações significativas. A alta taxa de lixiviação da molécula corante introduz um novo contaminante no meio, competindo com o contaminante alvo no processo de foto-oxidação; isso faz com que o uso dessa molécula em específico como fotossensibilizadora não seja interessante.

Essas descobertas contribuem significativamente para o avanço da fotocatalise como uma solução eficiente e ambientalmente amigável na remoção de contaminantes em ambientes industriais e de tratamento de águas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES (Código de Financiamento 001), FAPEMIG e INCT-Midas pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG.

Referências Bibliográficas

- Milagre, L. E.; Almeida, V. F.; Vieira, S. S.; Ribeiro-Santos, T. A.; Castro, M. C. M. De; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. C.; Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation. *Catalysis Today* **2020**, *344*, 32. [Crossref]
- Prabha, S. S.; Rathish, R. J.; Dorothy, R.; Brindha, G.; Pandiarajan, M.; Al-Hashem, A.; Rajendran, S.; Corrosion problems in petroleum industry and their solution. *European Chemical Bulletin* **2014**, *3*, 300. [Crossref]
- Park, S.-J.; Nam, S.-I.; Choi, E.-S.; Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter. *Water Science & Technology* **2001**, *44*, 301. [Crossref]
- Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J.; Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 686. [Crossref]
- Bagreev, A.; Rahman, H.; Bandosz, T. J.; Study of H₂S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbon. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 4587. [Crossref]
- Shin, M. Y.; Park, D. W.; Chung, J. S.; Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water. *Catalysis Today* **2000**, *63*, 405. [Crossref]
- Hardy, P.; Burgess, J. E.; Morton, S.; Stuetz, R. M.; Simultaneous activated sludge wastewater treatment and odour control. *Water Science & Technology* **2001**, *44*, 189. [Crossref]
- Portela, R.; Suárez, S.; Rasmussen, S. B.; Arconada, N.; Castro, Y.; Durán, A.; Ávila, P.; Coronado, J. M.; Sánchez, B.; Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. *Catalysis Today* **2010**, *151*, 64. [Crossref]
- Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F.; Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *112*, 73. [Crossref]
- Jardim, W. F.; Huang, C. P.; Em *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*; Vol 6 Technomic Publishing Company, **1997**. [Link]
- Suzuki, K.; Satoh, S.; Yoshida, T.; Photocatalytic deodorization on TiO₂ coated honeycomb ceramics. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1991**, *59*, 521. [Link]
- Anpo, M.; Takeuchi, M.; The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 505. [Crossref]
- Brauer, G.; Die oxyde des niobs. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1941**, *248*, 1. [Crossref]
- Ziolek, M.; Niobium-containing catalysts - the state of the art. *Catalysis Today* **2003**, *78*, 47. [Crossref]
- US Geological Survey & Orienteering S, E. *Mineral Commodity Summaries - 2022* Government Printing Offic, 2022. [Link]
- Ministério de Minas e Energia - MME *Boletim do Setor Mineral* **2021**. [Link]
- Nogueira, M.; Brazil miner CBMM seeks to sell 45,000 tons of niobium oxide by 2030. **2021**, 1. [Crossref]
- Li, W.; Zhao, D.; An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 943. [Crossref]
- Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **1998**, *396*, 152. [Crossref] [Pubmed].
- Hashemzadeh, F.; Gaffarinejad, A.; Rahimi, R.; Porous p-NiO/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation.

- Journal of Hazardous Materials* **2015**, 286, 64. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
21. Yang, L.; Miklavcic, S. J.; Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *Journal of the Optical Society of America A* **2005**, 22, 1866. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
 22. PIKE Technologies Diffuse Reflectance – theory and applications. *EasiDiff™ Diffuse Reflectance Accessory*, página 11, **2011**. [[Link](#)]
 23. Tauc, J.; Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin* **1970**, 5, 721. [[Crossref](#)]
 24. López, R.; Gómez, R.; Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 61, 1. [[Crossref](#)]
 25. Sangiorgi, N.; Aversa, L.; Tatti, R.; Verucchi, R.; Sanson, A.; Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials* **2017**, 64, 18. [[Crossref](#)]
 26. Maula, P.; Pacia, M.; Macyk, W.; How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9, 6814. [[Crossref](#)]
 27. Paiva Júnior, J. B.; Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VOx/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, **2006**. [[Link](#)]
 28. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051. [[Crossref](#)]
 29. Sing, K. S. W.; Em *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. B. T.-A.; by P. and P. S. (Second E., orgs.; Academic Press: Oxford, **2014**. [[Link](#)]
 30. Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy* Elsevier, 1968.
 31. Kalampounias, A. G.; Papatheodorou, G. N.; Yannopoulos, S. N.; A temperature dependence Raman study of the 0.1Nb₂O₅ – 0.9TeO₂ glass-forming system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67. [[Crossref](#)]
 32. Husson, E.; Repelin, Y.; Dao, N. Q.; Brusset, H.; Characterization of different bondings in some divalent metal niobates of columbite structure. *Materials Research Bulletin* **1977**, 12, 1199. [[Crossref](#)]
 33. Bhide, V.; Husson, E.; Gasperin, M.; Etude de niobates de structure GTB par absorption infra-rouge et diffusion raman. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15, 1339. [[Crossref](#)]
 34. White, J. L.; Baruch, M. F.; Pander III, J. E.; Hu, Y.; Fortmeyer, I. C.; Park, J. E.; Zhang, T.; Liao, K.; Gu, J.; Yan, Y.; Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chemical Reviews* **2015**, 115, 12888. [[Crossref](#)]
 35. Rashad, M.; Rüsing, M.; Berth, G.; Lischka, K.; Pawlis, A.; CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 82. [[Crossref](#)]
 36. Tang, C.; Wang, C.; Chien, S.; Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* **2008**, 473, 68. [[Crossref](#)]
 37. Lewandowska, A. E.; Banières, M. A.; In situ TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina. *Catalysis Today* **2006**, 118, 323. [[Crossref](#)]
 38. Yang, P.; Fan, S.; Chen, Z.; Bao, G.; Zuo, S.; Qi, C.; Synthesis of Nb₂O₅ based solid superacid materials for catalytic combustion of chlorinated VOCs. *Applied Catalysis B Environmental* **2018**, 239, 114. [[Crossref](#)]
 39. Smits, R. H. H.; Seshan, K.; Ross, J. R. H.; Em *ACS Symposium Series*; Oyama, S. T.; Hightower, J. W.; orgs.; Wiley Online Library, 1993.
 40. Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A. Unraveling the contribution of structural phases in Ni–Nb–O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* **2012**, 192, 169. [[Crossref](#)]
 41. Yang, P.; Zuo, S.; Shi, Z.; Tao, F.; Zhou, R.; Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce, Cr)xO₂/MO_y catalysts (M = Ti, V, Nb, Mo, W and La). *Applied Catalysis B Environmental* **2016**, 191, 53. [[Crossref](#)]
 42. Swaddle, T. W.; *Inorganic chemistry: an industrial and environmental perspective* Elsevier, **1997**. [[Link](#)]
 43. Shannon, R. D.; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751. [[Crossref](#)]
 44. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity* 1993. [[Link](#)]
 45. Jongsomjit, B.; Panpranot, J.; Goodwin, J. G.; Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, 204, 98. [[Crossref](#)]
 46. Nowak, M.; Em *Silicon Based Thin Film Solar Cells*; Murri, R., org.; Bentham Science Publishers, **2013**. [[Link](#)]
 47. Weibin, Z.; Weidong, W.; Xueming, W.; Xinlu, C.; Dawei, Y.; Changle, S.; Liping, P.; Yuying, W.; Li, B. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. *Surface and Interface Analysis* **2013**, 45, 1206. [[Crossref](#)]
 48. Rani, S.; Sanghi, S.; Agarwal, A.; Khasa, S. Em *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* IOP Publishing, **2009**. [[Link](#)]
 49. Tauc, J. *Amorphous and liquid semiconductors* New York: Plenum, **1974**. [[Link](#)]
 50. Arkhipova, E. V.; Zuev, M. G.; Perelyaeva, L. A.; Phase relations and spectral properties of new phases in Sc₂O₃-V₂O₅-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 414, 48. [[Crossref](#)]
 51. Raciti, R.; Bahariqushchi, R.; Summonte, C.; Aydinli, A.; Terrasi, A.; Mirabella, S.; Optical bandgap of semiconductor nanostructures: methods for experimental data analysis. *Journal of Applied Physics* **2017**, 121, 234304. [[Crossref](#)]
 52. Liu, P.; Longo, P.; Zaslavsky, A.; Pacifici, D.; Optical bandgap of single- and multi-layered amorphous germanium ultra-thin films. *Journal of Applied Physics* **2016**, 119, 14304. [[Crossref](#)]

53. Nowak, M.; Kauch, B.; Sziperlich, P.; Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80*, 46107. [[Crossref](#)]
54. Adachi, S. *Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors: materials and fundamental principles*, 1a. ed, Springer Science & Business Media: New York, **2012**. [[Link](#)]
55. Elkhoshkhany, N.; Abbas, R.; El-Mallawany, R.; Fraih, A. J.; Optical Properties of quaternary TeO₂-ZnO-Nb₂O₅-Gd₂O₃ glasses. *Ceramics International* **2014**, *40*, 14477. [[Crossref](#)]
56. Zou, Y.; Hu, Y.; Urich, A.; Shen, Z.; Peng, B.; Ji, Z.; Muhler, M.; Zhao, G.; Wang, X.; Xu, X.; Steering accessible oxygen vacancies for alcohol oxidation over defective Nb₂O₅ under visible light illumination. *Applied Catalysis B Environmental* **2021**, *298*, 120584. [[Crossref](#)]
57. Sancho-Parramon, J.; Janicki, V.; Zorc, H.; Compositional dependence of absorption coefficient and band-gap for Nb₂O₅ - SiO₂ mixture thin films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5478. [[Crossref](#)]
58. Pratt, G. W.; Coelho, R.; Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Néel Temperature. *Physical Review Journals Archive* **1959**, *116*, 281. [[Crossref](#)]
59. Rödl, C.; Fuchs, F.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F.; Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Physical Review. B* **2009**, *79*, 235114. [[Crossref](#)]
60. Suksomboon, M.; Kongsawatvoragul, K.; Duangdangchote, S.; Sawangphruk, M.; Reducing the Energy Band Gap of Cobalt Hydroxide Nanosheets with Silver Atoms and Enhancing Their Electrical Conductivity with Silver Nanoparticles. *ACS Omega* **2021**, *6*, 20804. [[Crossref](#)]
61. Miedzinska, K. M. E.; Hollebhone, B. R.; Cook, J. G.; An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co₃O₄ spinel films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1987**, *48*, 649. [[Crossref](#)]
62. Athey, P. R.; Urban III, F. K.; Tabet, M. F.; McGahan, W. A.; Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis. *Journal of the Vacuum Science & Technology A* **1996**, *14*, 685. [[Crossref](#)]
63. Tanaka, T.; Optical constants of polycrystalline 3d transition metal oxides in the wavelength region 350 to 1200 nm. *Japanese Journal of Applied Physics* **1979**, *18*, 1043. [[Crossref](#)]
64. Cheng, C.-S.; Serizawa, M.; Sakata, H.; Hirayama, T.; Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition. *Materials Chemistry and Physics* **1998**, *53*, 225. [[Crossref](#)]
65. Bessegato, G. G.; Cardoso, J. C.; Valnice, M.; Zaroni, B.; Zaroni, M. V. B.; Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. *Catalysis Today* **2015**, *240*, 100. [[Crossref](#)]
66. Serpone, N.; Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24287. [[Crossref](#)]
67. Kuznetsov, V. N.; Serpone, N.; Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25203. [[Crossref](#)]
68. Serafim, J. A.; Afonso, R.; Lucilha, A. C.; Oliveira, L. A. de; Silva, P. R. C. da; Silva, M. R. da; Sartori, E. R.; Dall'Antonia, L. H.; Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica. *Química Nova* **2014**, *37*, 1158. [[Crossref](#)]
69. Mullerova, J.; Sutta, P.; On some ambiguities of the absorption edge and optical band gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors. *Communications - Scientific Letters of the University of Zilina* **2017**, *19*, 9. [[Crossref](#)]
70. Aranda, D. A. G.; Gonçalves, J. de A.; Peres, J. S.; Ramos, A. L. D.; de Melo, C. A. R.; Antunes, O. A. C.; Furtado, N. C.; Taft, C. A.; The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2009**, *22*, 709. [[Crossref](#)]
71. Reguera, F. M.; de Araujo, L. R. R.; Picardo, M. C.; Bello, F. de O.; Scofield, C. F.; Pastura, N. M. R.; Gonzalez, W. de A.; The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production. *Materials Research* **2004**, *7*, 343. [[Crossref](#)]
72. Lin, H. Y.; Yang, H. C.; Wang, W. L.; Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. *Catalysis Today* **2011**, *174*, 106. [[Crossref](#)]
73. Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *The Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 954. [[Crossref](#)]
74. Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F.; Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 1457. [[Crossref](#)]
75. Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Hamzavi, R.; Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *133*, 226. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
76. Al-Ekabi, H.; Serpone, N. Kinetic Studies In Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 5726. [[Crossref](#)]
77. Magriotis, Z. M.; Vieira, S. S.; Saczk, A. A.; Santos, N. A. V.; Stradiotto, N. R.; Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2*, 2199. [[Crossref](#)]
78. Seebauer, E. G.; Kratzer, M. C.; *Charged semiconductor defects: structure, thermodynamics and diffusion* Springer Science & Business Media: New York, **2008**. [[Link](#)]
79. Silva, I. F. B.; Martins, A. R.; Krambrock, K.; Rosmaninho, M. G.; Binatti, I.; Moura, F. C. C. Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, *388*, 112168. [[Crossref](#)]
80. Schmidt, C.; Seward, T. M.; Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻,

- SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_3^- and H_2O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. *Chemical Geology* **2017**, *467*, 64. [[Crossref](#)]
81. Janz, G. J.; Roduner, E.; Coutts, J. W.; Downey, J. R.; Raman Studies of Sulfur-Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Potassium Polysulfides. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 1751. [[Crossref](#)]
82. Rintoul, L.; Crawford, K.; Shurvell, H. F.; Fredericks, P. M.; Surface-enhanced Raman scattering of inorganic oxoanions. *Vibrational Spectroscopy* **1997**, *15*, 171. [[Crossref](#)]
83. Khan, S. A.; Hughes, R. W.; Reynolds, P. A.; Raman spectroscopic determination of oxoanions in aqueous polysulfide electrolyte solutions. *Vibrational Spectroscopy* **2011**, *56*, 241. [[Crossref](#)]
84. Wu, H. L.; Huff, L. A.; Gewirth, A. A.; In situ raman spectroscopy of sulfur speciation in lithium-sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 1709. [[Crossref](#)]
85. Diao, Y.; Xie, K.; Xiong, S.; Hong, X.; Insights into Li-S battery cathode capacity fading mechanisms: irreversible oxidation of active mass during cycling. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A1816. [[Crossref](#)]
86. Takahashi, H.; Kaneko, N.; Miwa, K.; Raman and infrared studies of the structure of the dithionite ion in aqueous solution and force-constants of S_2O_x^- type ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1982**, *38*, 1147. [[Crossref](#)]
87. Rudolph, W.; Structure and Dissociation of the Hydrogen Sulphate Ion in Aqueous Solution over a Broad Temperature Range: A Raman Study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1996**, *194*, 73. [[Crossref](#)]
88. González-García, N.; Ayllón, J. A.; Doménech, X.; Peral, J. TiO_2 deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *52*, 69. [[Crossref](#)]
89. Portela, R.; Canela, M. C.; Sánchez, B.; Marques, F. C.; Stumbo, A. M.; Tessinari, R. F.; Coronado, J. M.; Suárez, S.; H_2S photodegradation by $\text{TiO}_2/\text{M-MCM-41}$ (M=Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 643. [[Crossref](#)]
90. Wasajja, H.; Lindeboom, R. E. F.; van Lier, J. B.; Aravind, P. V.; Techno-economic review of biogas cleaning technologies for small scale off-grid solid oxide fuel cell applications. *Fuel Processing Technology* **2020**, *197*, 106215. [[Crossref](#)]