



INFLUÊNCIA DA DESORDEM ESTRUTURAL NO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO FOSFATO DE NÍOBIO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES

Rita E. F. Hung¹; Cátia L. Ücker¹; Tiago M. Volkmer¹; Cristiane W. Raubach¹; Sergio D. S. Cava¹; Henrique P. Mota²; André R. Fajardo²; Mateus M. Ferrer¹

Universidade Federal de Pelotas (UFPel), CDTec, Pelotas, Brasil¹

Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Pelotas, Brasil²

ritaelenafh@gmail.com

Palavras-Chave: Fotocatálise, desordem estrutural, degradação de corantes

Introdução

A descarga de corantes sintéticos em ambientes aquáticos permanece como um desafio ambiental significativo devido à sua alta estabilidade química, persistência e potencial toxicidade para ecossistemas aquáticos e recursos de água potável [1-4]. Entre esses poluentes, a Rodamina B (RhB) é frequentemente empregada como contaminante modelo devido à sua estrutura aromática, coloração intensa e resistência aos processos convencionais de degradação [5]. Embora tratamentos de águas residuais físicos, químicos e biológicos sejam amplamente aplicados, muitos desses métodos ainda sofrem com limitações, incluindo a remoção incompleta de poluentes, geração de resíduos secundários e altos custos operacionais [6,7].

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgiram como alternativas promissoras para a remediação de poluentes orgânicos recalcitrantes devido à sua capacidade de gerar espécies oxidativas altamente reativas, particularmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de mineralizar moléculas orgânicas complexas [8,9]. Entre os POAs, a fotocatálise heterogênea atraiu considerável atenção devido à sua simplicidade operacional, forte potencial oxidativo e compatibilidade com materiais semicondutores [10]. Fotocatalisadores convencionais, como TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3 , têm sido extensivamente investigados para aplicações de degradação de corantes [11]. Mais recentemente, semicondutores à base de nióbio ganharam interesse crescente devido à sua estabilidade química, baixa toxicidade e propriedades eletrônicas e superficiais ajustáveis [12-15].

Em particular, os fosfatos de nióbio exibem características estruturais e superficiais que são altamente relevantes para aplicações catalíticas. Fases amorfas de fosfato de nióbio são comumente associadas a uma alta acidez superficial, abundantes sítios de defeitos e



densidades elevadas de espécies superficiais insaturadas, as quais são vantajosas para adsorção e reações catalíticas interfaciais [16,17]. Por outro lado, fases cristalinas têm sido investigadas principalmente em sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, onde o ordenamento estrutural favorece a estabilidade da rede e o transporte iônico [18,19]. Essas características contrastantes sugerem que o grau de desordem estrutural pode desempenhar um papel crítico na determinação do comportamento fotocatalítico do NbOPO_4 .

Embora a cristalinidade seja tradicionalmente associada à melhoria do transporte de carga e à redução da recombinação elétron-lacuna em fotocatalisadores semicondutores, evidências crescentes indicam que estruturas desordenadas ou amorfas podem aumentar as reações fotocatalíticas mediadas pela superfície, aumentando a acessibilidade superficial, a hidroxilação e a densidade de defeitos [20]. Em sistemas à base de nióbio, no entanto, a relação entre desordem estrutural, propriedades superficiais e eficiência fotocatalítica permanece pouco compreendida, particularmente para materiais de NbOPO_4 .

Neste trabalho, investigou-se a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades estruturais, texturais, superficiais e fotocatalíticas do NbOPO_4 , desde o estado precursor predominantemente amorfo até a fase altamente cristalina obtida em temperaturas elevadas. A caracterização físico-química foi correlacionada com o desempenho fotocatalítico na degradação da Rodamina B sob irradiação UV-C, visando compreender como a evolução estrutural afeta a atividade do material. Com essa abordagem, busca-se estabelecer relações entre estrutura e desempenho que contribuam para o desenvolvimento de fotocatalisadores à base de nióbio mais eficientes para aplicações em remediação ambiental.

Material e Métodos

NbOPO_4 comercial foi fornecido pela CBMM (Araxá, Brasil). A Rodamina B (RhB, Synth, 95%) foi utilizada como poluente modelo. Todos os reagentes adicionais foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia.

O tratamento térmico do NbOPO_4 foi realizado de forma sistemática: uma amostra foi mantida sem tratamento térmico, sendo designada como NbOPO_4 -ST, enquanto as demais porções foram calcinadas em forno mufla (Zezimaq 2000F) em temperaturas que variaram de 200 a 800 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um patamar de 2 h. Após a calcinação, todos os pós foram novamente moídos e devidamente identificados de acordo com suas respectivas temperaturas de tratamento.

A estrutura do material foi analisada por difração de raios X (Bruker D2 Phaser) e espectroscopia Raman (iHR550 Horiba). As propriedades ópticas foram determinadas por reflectância difusa UV-Vis (Cary 5000) e plotagens de Tauc para determinar o band gap. A área superficial específica e porosidade foram medidas por fisissorção de N_2 (Micromeritics ASAP 2020) via métodos BET e BJH. A morfologia e composição elementar foram avaliadas



por MEV-EDS (JEOL JSM-6610LV). A acidez superficial foi investigada por adsorção de piridina via FTIR (PerkinElmer). O potencial Zeta e o pH de carga zero (pH_{PZC}) foram determinados para avaliar a carga superficial.

A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação de RhB sob radiação UV-C. Em um reator a 25 °C, 0,05 g de catalisador foram dispersos em 100 mL de solução de RhB (1×10^{-5} mol/L), sob agitação constante por 75 min. O equilíbrio de adsorção-dessorção foi atingido após 25 min no escuro. A cinética de degradação foi analisada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem. A reusabilidade foi testada em quatro ciclos consecutivos e agentes sequestrantes (isopropanol, benzoquinona, nitrato de prata e EDTA) foram utilizados para identificar as espécies reativas responsáveis pela degradação. A mineralização foi monitorada via Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a formação de intermediários foi acompanhada por GC-MS (Shimadzu).

Resultados e Discussão

A difração de raios X (XRD) (Figura 1a) revelou que o NbOPO_4 não tratado (ST) e os calcinados até 600 °C exibem um halo difuso (15-40, 2θ), característico de uma rede de fosfato predominantemente amorfa [17, 21, 22]. A cristalização inicia-se a 750 °C, consolidando a fase tetragonal (P4/n) a 800 °C, com reflexões proeminentes em 19,7°, 25,8°, 27,9° e 29,4° [19, 23]. A espectroscopia Raman corroborou essa evolução estrutural, com bandas largas para o precursor amorfo e picos bem definidos em 815 cm^{-1} (estiramento dos octaedros NbO_6) e 985 cm^{-1} (estiramento simétrico das unidades PO_4) para a amostra de 800 °C. [16, 19].

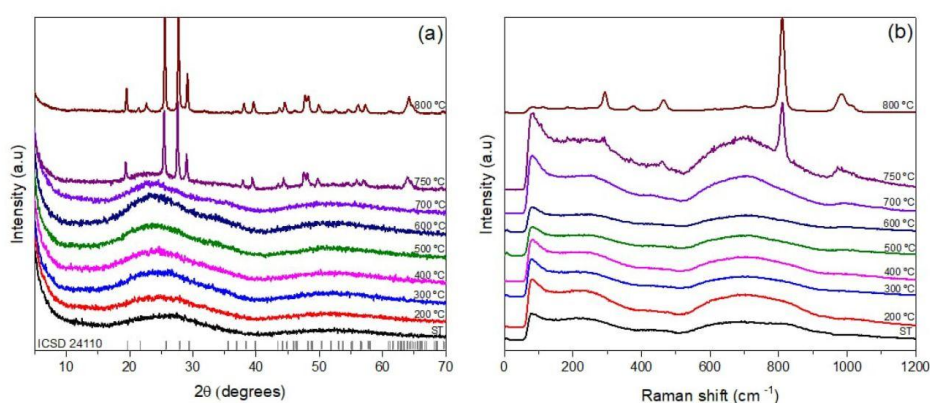


Figura 1. (a) Padrões de difração de raios X (DRX) e (b) espectros Raman das amostras de NbOPO_4 em função da temperatura de calcinação, variando da amostra sem tratamento térmico (ST) até 800 °C.

O band gap óptico (E_g) (Tabela 1) diminuiu progressivamente de 3,33 eV (ST) para 2,82 eV (800 °C), refletindo o aumento da ordem estrutural associado à formação da fase tetragonal durante a cristalização do material, em concordância com os resultados de DRX e Raman [19,24-26].

Tabela 1. Valores de energia de band gap (E_g) e potencial zeta (PZ) das amostras de NbOPO_4 obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.

Temp (°C)	0	200	300	400	500	600	700	750	800
E_g (eV)	3.33	3.27	3.15	3.11	3.07	3.01	2.97	2.85	2.82
ZP (mV)	-11.2	-10.4	-13.1	-14.5	-18.5	-15.6	-16.1	-20	-17.9

O ZP (Tabela 1) permaneceu negativo (-10,4 a -20,0 mV), favorecendo a adsorção eletrostática da RhB, enquanto o aumento do pH_{PZC} indicou desidroxilação superficial progressiva [23, 25, 29, 30]. Essa carga negativa é atribuída principalmente aos grupos fosfato e hidroxilas desprotonadas presentes na superfície [23]

A análise por Py-FTIR confirmou a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (Figura 2).

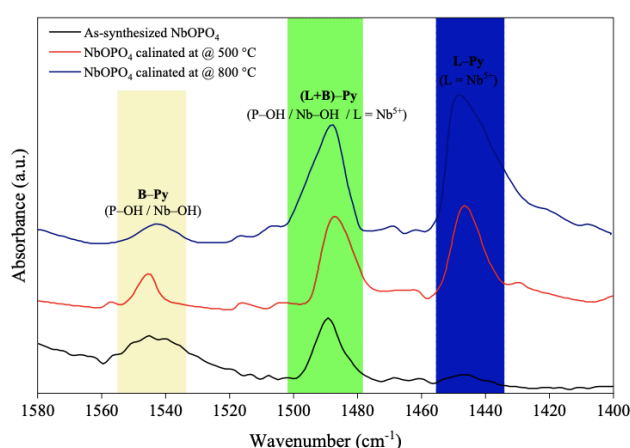


Figura 2. Espectros de FTIR de piridina adsorvida (Py-FTIR) das amostras de NbOPO_4 calcinadas em diferentes temperaturas.

A análise por Py-FTIR confirmou a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (Figura 2). A disponibilidade máxima foi observada para a amostra de 500 °C, enquanto a de 800 °C apresentou redução da intensidade das bandas devido à incorporação dos centros Nb^{5+} na rede cristalina [34], diminuindo a quantidade de sítios superficiais acessíveis à piridina [28].



A área superficial BET e o volume de poros diminuíram drasticamente com o tratamento térmico: o $\text{NbOPO}_4\text{-ST}$ apresentou $189,62 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,389 \text{ cm}^3/\text{g}$, caindo para valores residuais ($< 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$) a 800°C , devido à sinterização e crescimento de grãos observados por MEV [25, 31-34]. Essa acentuada perda das propriedades texturais é atribuída aos processos de sinterização e crescimento de grãos associados à cristalização, que promovem a coalescência das partículas e o colapso dos domínios porosos acessíveis [32,33]. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram mudanças morfológicas significativas nas amostras de NbOPO_4 em função da temperatura de calcinação (Figura 3).

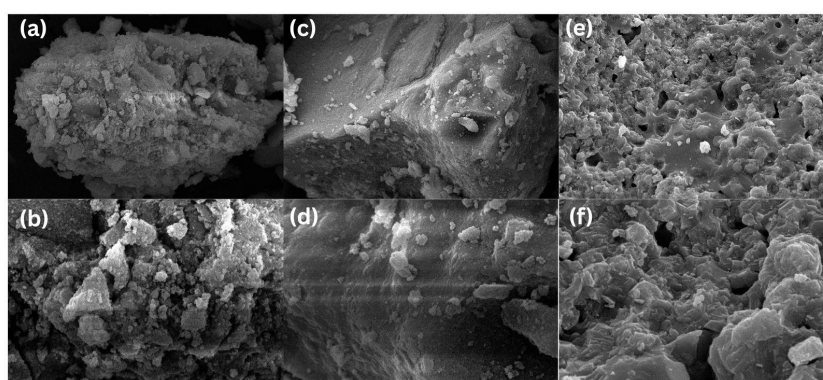


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de NbOPO_4 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. Linha superior (5k). Linha inferior (20k). (a, b) $\text{NbOPO}_4\text{-ST}$; (c, d) $\text{NbOPO}_4\text{-500}$; (e, f) $\text{NbOPO}_4\text{-800}$.

A amostra sem tratamento térmico apresentou uma morfologia compacta e altamente aglomerada de formato irregular. A análise BET revelou uma elevada área superficial específica, em concordância com a natureza predominantemente amorfa evidenciada pelas análises de DRX e Raman. Após a calcinação a 500°C , observaram-se mudanças discretas na textura superficial, embora as partículas permanecessem amplamente interconectadas. Em contraste, a amostra calcinada a 800°C apresentou grãos maiores, com contornos bem definidos e espaços interpartículas visíveis. Essa evolução morfológica está associada à formação da fase cristalina tetragonal e ao crescimento de grãos promovido pelo tratamento térmico em alta temperatura [32-34].

Nos ensaios fotocatalíticos (Figura 4a), o $\text{NbOPO}_4\text{-ST}$ apresentou a maior atividade, degradando quase totalmente a RhB em 75 min onde elevadas eficiências de degradação foram mantidas para as amostras calcinadas até 600°C , enquanto uma redução gradual da atividade fotocatalítica foi observada em temperaturas mais elevadas ($700\text{-}800^\circ\text{C}$). Esse comportamento está relacionado à transição progressiva da estrutura fosfática

predominantemente amorfa para a fase cristalina tetragonal ordenada, conforme evidenciado pelas análises de DRX e Raman.

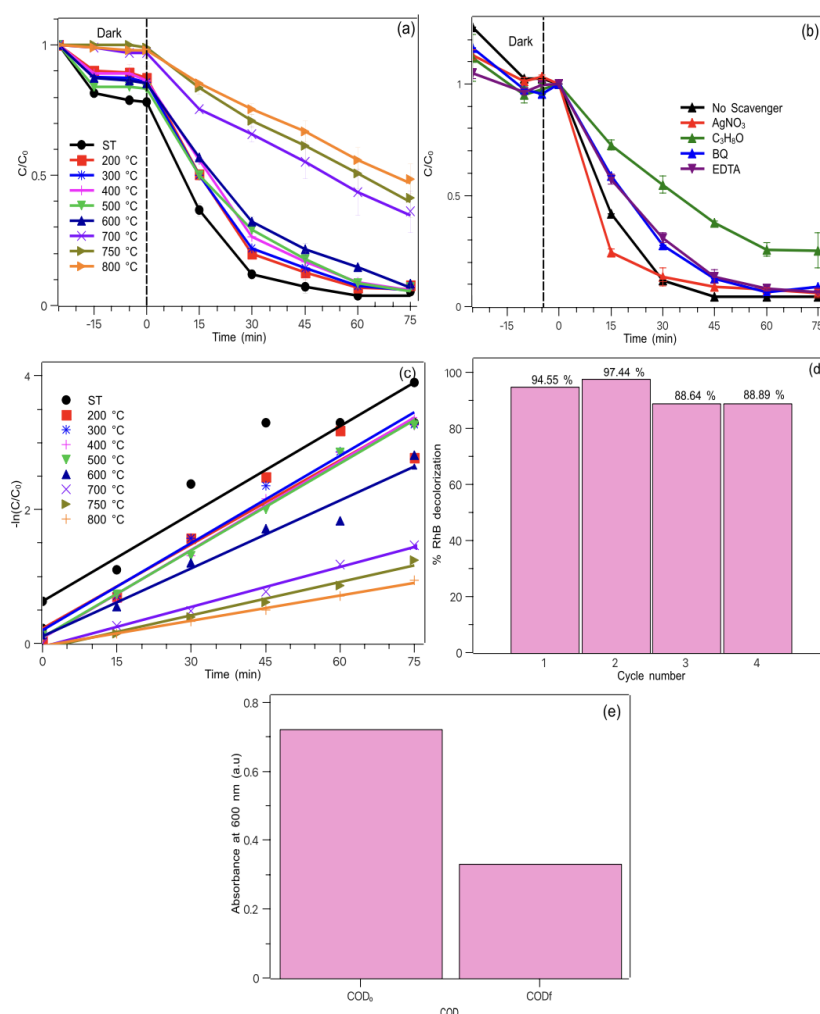


Figura 4. (a) Atividade fotocatalítica das amostras de NbOPO₄ submetidas a diferentes temperaturas de calcinação; (b) Curvas de degradação da RhB na presença de sequestradores de espécies reativas; (c) Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica da RhB; (d) Reutilização da amostra NbOPO₄-ST ao longo de quatro ciclos fotocatalíticos; (e) Remoção da demanda química de oxigênio (DQO) utilizando NbOPO₄-ST.

Experimentos com sequestradores de radicais (Figura 4b) indicaram que os radicais hidroxila ($\bullet$ OH) são as principais espécies oxidativas, enquanto AgNO₃ potencializou a degradação ao suprimir a recombinação elétron-lacuna [35, 36]. A predominância dos radicais $\bullet$ OH sugere que a química superficial do material amorfo favorece uma rota eficiente de degradação oxidativa, o que é sustentado pela elevada área superficial e pela disponibilidade de sítios ativos acessíveis avaliados neste estudo.



A cinética (Figura 4c) seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade (k) de $\sim 0,044 \text{ min}^{-1}$ para amostras até 500°C , caindo para $0,0127 \text{ min}^{-1}$ a 800°C .

Esse comportamento cinético está de acordo com a perda progressiva da área superficial e dos sítios ativos expostos promovida pela calcinação em altas temperaturas, conforme evidenciado pelas análises de BET e MEV, e está em concordância com observações anteriores relatadas para fotocatalisadores à base de fosfato de nióbio [17].

O catalisador demonstrou excelente estabilidade em quatro ciclos de reuso (Figura 4d) onde o material manteve elevadas eficiências de descoloração ao longo dos ciclos, permanecendo próximo a 89% após o quarto ciclo de reutilização. Esses resultados indicam boa estabilidade fotocatalítica e capacidade de reutilização do catalisador amorfo NbOPO_4 nas condições avaliadas. A análise de DQO (Figura 4e) indicou uma redução de 54,7% após 75 min, confirmando a mineralização parcial. Isso confirma que o processo fotocatalítico não se limita à simples remoção da cor, mas envolve a oxidação parcial efetiva e a degradação das moléculas de RhB em compostos orgânicos menores e sem coloração [37].

A análise por GC-MS identificou fragmentos de m/z variáveis, evidenciando uma degradação via oxidação sucessiva e quebra da estrutura aromática da RhB, com espectros de massa registrados nos tempos de retenção de 9,31, 11,40 e 13,13 min (Figura 5a-c) apresentaram padrões de fragmentação distintos, indicando a formação de múltiplas espécies intermediárias durante o processo fotocatalítico [38-42].

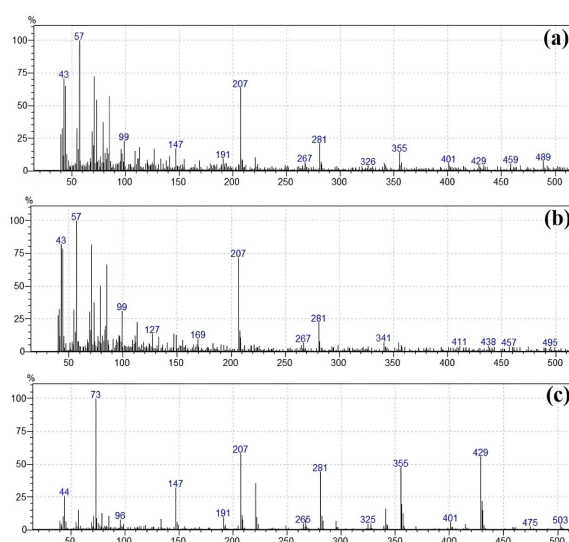


Figura 5. Espectros de massa obtidos por GC-MS dos intermediários de degradação detectados após o tratamento fotocatalítico da RhB com $\text{NbOPO}_4\text{-ST}$ nos tempos de retenção de (a) 9,31 min, (b) 11,40 min e (c) 13,13 min.



A presença de diversos fragmentos de menor e intermediária massa molecular sustenta a degradação progressiva da estrutura da RhB durante o processo fotocatalítico. Essas observações estão de acordo com as vias de degradação previamente relatadas para a RhB, que envolvem etapas sequenciais de oxidação, ruptura da estrutura cromófora e fragmentação de grupos aromáticos [38, 39-42].

Esses achados posicionam o NbOPO_4 amorfo como uma alternativa promissora aos fotocatalisadores convencionais, especialmente em aplicações que exigem tratamento rápido e degradação eficiente de poluentes orgânicos persistentes.

Conclusões

O NbOPO_4 amorfo (ST) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico na degradação da Rodamina B, evidenciando que a eficiência do material não pode ser explicada apenas pela cristalinidade ou pelo estreitamento do band gap, como é comumente assumido para semicondutores. Os resultados demonstram que a preservação de domínios interfaciais acessíveis, inerentes à desordem estrutural, desempenha papel decisivo na atividade fotocatalítica.

Esses achados destacam a acessibilidade superficial como um descritor fundamental para compreender a atividade dos fosfatos de nióbio e sugerem que a desordem estrutural deve ser considerada um atributo funcional do material, e não uma limitação. Nesse contexto, o NbOPO_4 apresenta-se como um fotocatalisador estruturalmente adaptável, cujo desempenho resulta do equilíbrio entre a ordem estrutural e a acessibilidade das interfaces.

Embora este estudo tenha esclarecido a relação entre estrutura e desempenho, investigações futuras sobre a dinâmica dos portadores de carga, o tempo de vida das espécies reativas e a estabilidade dos domínios desordenados sob condições operacionais serão importantes para aprofundar os mecanismos envolvidos e orientar o desenvolvimento racional de fotocatalisadores à base de nióbio para aplicações em remediação ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da CAPES, CNPq, FAPERGS, além do suporte da CBMM e CEMESUL-FURG.

Referências

- [1] Pereira AG, Rodrigues FH, Paulino AT, Martins AF, Fajardo AR. Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. J Clean Prod. 2021;284:124703. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>
- [2] Nayeri D, Mousavi SA. Dye removal from water and wastewater by nanosized metal oxides-modified activated carbon: a review on recent researches. J Environ Health Sci Eng. 2020;18(2):1671-1689. <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00566-w>



- [3] Ramamurthy K, Priya PS, Murugan R, Arockiaraj J. Hues of risk: investigating genotoxicity and environmental impacts of azo textile dyes. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2024;31(23):33190-33211. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33444-1>
- [4] Periyasamy AP, Militky J. Sustainability in textile dyeing: recent developments. In: *Sustainability in the textile and apparel industries: Production Process Sustainability*. Cham: Springer; 2020. p. 37-79. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38545-3_2
- [5] Rafiq A, Ikram M, Ali S, et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J Ind Eng Chem* 2021;97:111-128. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>
- [6] Khan WU, Ahmed S, Dhoble Y, Madhav S. A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. *J Indian Chem Soc.* 2023;100:100829. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100829>
- [7] Routoula E, Patwardhan SV. Degradation of anthraquinone dyes from effluents: a review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential. *Environ Sci Technol.* 2020;54:647-664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737>
- [8] Chan SHS, Wu TY, Juan JC, et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *J Chem Technol Biotechnol* 2011;86:1130-1158. <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>
- [9] Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water* 2019;12:102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- [10] Khan S, Noor T, Iqbal N, Yaqoob L. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review. *ACS Omega* 2024;9:21751-21767. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>
- [11] Waghechaure RH, Adole VA, Jagdale BS. Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorg Chem Commun.* 2022;143:109764. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>
- [12] Jaeger S, Appelt P, da Cunha MAA, et al. Clays enhanced with niobium: potential in wastewater treatment and reuse as pigment with antibacterial activity. *Beilstein J Nanotechnol.* 2025;16:141-154. <https://doi.org/10.3762/bjnano.16.13>
- [13] Oliveira L, Pereira M, Pacheli Heitman A, Filho J, Oliveira C, Ziolek M. Niobium: The focus on catalytic application in the conversion of biomass and biomass derivatives. *Molecules.* 2023;28(4):1527. <https://doi.org/10.3390/molecules28041527>
- [14] Marszewski M, Cao S, Yu J, Jaroniec M. Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. *Mater Horiz.* 2015;2(3):261-78. <https://doi.org/10.1039/C4MH00176A>
- [15] Ücker CL, Riemke FC, de Andrade Neto NF, de AG Santiago A, Siebeneichler TJ, Carreño NLV, et al. Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. *Chem Phys Lett.* 2021;764:138271. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138271>
- [16] Dinh VM, Gorza G, Samikannu A, Konwar LJ, Tesfalidet S, Sarmad S, et al. Synergistic catalyst Ru/NbOPO₄/TiO₂ for selective hydrodeoxygenation of phenolics towards unlocking lignin's potential. *Mol Catal.* 2025;582:115177. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115177>
- [17] Hart A, Patel H, Onwudili JA. Sustainable aviation fuel-range intermediates from self-aldol condensation of cyclohexanone using low-cost niobium phosphate catalyst. *J Clean Prod* 2025;485:145597. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145597>



- [18] Chen Z, Tao T, Shi C, Shi X, Shao L, Xu J, et al. Tuning the Electronic Structure of Niobium Oxyphosphate/Reduced Graphene Oxide Composites by Vanadium-Doping for High-Performance Na⁺ Storage Application. *Carbon Neutralization*. 2025;4(3):e70010. <https://doi.org/10.1002/cnl2.70010>
- [19] Wen B, Guo R, Liu X, Luo W, He Q, Niu C, et al. Niobium oxyphosphate nanosheet assembled two-dimensional anode material for enhanced lithium storage. *J Energy Chem*. 2021;53:268-75. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.004>
- [20] Zhao Y, Li R, Mu L, Li C. Significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: a case study on BiVO₄ photocatalyst. *Cryst Growth Des*. 2017;17:2923-8. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00291>
- [27] Zhang Y, Wang J, Ren J, Liu X, Li X, Xia Y, et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catal Sci Technol*. 2012;2(12):2485-2491. <https://doi.org/10.1039/C2CY20204B>
- [21] Zhang Y, Wang J, Ren J, Liu X, Li X, Xia Y, et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catal Sci Technol*. 2012;2(12):2485-2491. <https://doi.org/10.1039/C2CY20204B>
- [22] Vieira JL, Paul G, Iga GD, Cabral NM, Bueno JMC, Bisio C, et al. Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides. *Appl Catal A Gen*. 2021;617:118099. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>
- [23] Song J, Roy A, Liu C, Hao Q, Mandler D. Electropolymerization-Induced NbOPO₄ Nanoparticle Electrodeposition for Hybrid Supercapacitors. *ACS Appl Energy Mater*. 2025;8:8027-35. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00432>
- [24] Viezbicke BD, Patel S, Davis BE, Birnie DP 3rd. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys Status Solidi B*. 2015;252:1700-10. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [25] Su K, Liu H, Gao Z, Fornasiero P, Wang F. Nb₂O₅-based photocatalysts. *Adv Sci*. 2021;8:2003156. <https://doi.org/10.1002/advs.202003156>
- [26] Ücker CL, Gularte LT, Fernandes CD, Goetzke V, Moreira EC, Raubach CW, et al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *J Am Ceram Soc*. 2019;102:1884-92. <https://doi.org/10.1111/jace.16080>
- [27] Wei R, Yao M, Wang Z, Liu H, Xia R, Yang L, et al. Hydrodeoxygenation of oleic acid over NiCu bimetallic catalysts supported on Mo-modified niobium phosphate. *New J Chem*. 2025;49:4849-59. <https://doi.org/10.1039/d4nj04885g>
- [28] Zhou H, Chen L, Guo Y, Liu X, Wu XP, Gong XQ, et al. Hydrogenolysis cleavage of the Csp²-Csp³ bond over a metal-free NbOPO₄ catalyst. *ACS Catal*. 2022;12:4806-12. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00034>
- [29] Oliveira PA, Farnesi-de-Assunção TS, Rotta IS, Vicentine KFD, Paiva AD, Alvares DS, et al. Functionalization of nanostructured Niobium oxide with natural antioxidants for biomedical purposes. *Emerg Mater*. 2025;1-17. <https://doi.org/10.1007/s42247-025-01172-y>
- [30] Mzimela N, Tichapondwa S, Chirwa E. Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO₃ nanoparticles. *RSC Adv*. 2022;12:34652-9. <https://doi.org/10.1039/D2RA06124D>
- [31] Wang J, Li G, Luo D, Zhao Y, Zhang Y, Zhou G, et al. Amorphous-crystalline-heterostructured niobium oxide as two-in-one host matrix for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*. 2021;9:11160-7. <https://doi.org/10.1039/D1TA00284H>



- [32] Raba AM, Bautista-Ruiz J, Joya MR. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. *Mater Res.* 2016;19:1381-7. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0733>
- [33] Ücker CL, Goetzke V, Almeida SR, Moreira EC, Ferrer MM, Jardim PLG, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. *Ceram Int.* 2021;47:20570-8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.066>
- [34] Lunardi CN, Gomes AJ, Rocha FS, De Tommaso J, Patience GS. Experimental methods in chemical engineering: zeta potential. *Can J Chem Eng.* 2021;99(3):627-639. <https://doi.org/10.1002/cjce.23914>
- [35] Ücker CL, Goetzke V, Riemke FC, Oliveira ME, Carreno NLV, Morisso FDP, et al. The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: factorial design of experiments. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2023;435:114294. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114294>
- [36] Ferreira MKP, Silva Ribeiro JE, da Silva de Jesus LA, Cardozo JC, Loo-Úrgilés LD, Santos SF, et al. High photocatalytic activity of Nb₂O₅/Ag composite in solar light-driven photodegradation of Reactive Blue 109 dye. *Emerg Mater.* 2025;8:2617-34. <https://doi.org/10.1007/s42247-025-01081-0>
- [37] Nascimento RF, Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária; 2020. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>
- [38] Xu T, Fu L, Lu H, Zhang M, Wang W, Hu B, et al. Electrochemical oxidation degradation of Rhodamine B dye on boron-doped diamond electrode: Input mode of power attenuation. *J Clean Prod.* 2023;401:136794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136794>
- [39] Natarajan TS, Natarajan K, Bajaj HC, Tayade RJ. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem Eng J.* 2011;169:126-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>
- [40] Abouri M, Benzaouak A, Elouardi M, El Hamdaoui L, Zaaboul F, Azzaoui K, et al. Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B using polyaniline-coated XTiO₃ (X= Co, Ni) nanocomposites. *Sci Rep.* 2025;15:3595. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-83610-1>
- [41] Rasheed T, Bilal M, Iqbal HMN, Hu H, Zhang X. Reaction mechanism and degradation pathway of rhodamine 6G by photocatalytic treatment. *Water Air Soil Pollut.* 2017;228:291. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3458-6>
- [42] He Z, Sun C, Yang S, et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication. *J Environ Sci* 2009;21:268-272. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62263-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62263-X)
- [43] Yusuf TL, Orimolade BO, Masekela D, Mamba B, Mabuba N. The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review. *RSC Adv.* 2022;12(40):26176-26191. <https://doi.org/10.1039/D2RA04236C>