Desenvolvimento de catalisadores SnO2-TiO2 para aplicação em processo fotodegradativo

Lourdes Akaho Etshindo1\*, Angela Sanches Rocha1\*, Priscila Tamiasso-Martinhon2, Célia Sousa2

*1Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.*

*2Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

\*lourdes.etshindo@gmail.com; angela.sanches.rocha@gmail.com

Resumo/Abstract

A titânia (TiO2) é o semicondutor mais estudado nos processos de fotodegradação, contudo, a elevada recombinação das cargas reduz sua aplicabilidade. Por outro lado, o uso de sólidos na forma de filmes abre perspectivas para imobilização e permite a aplicação de uma corrente em um processo fotoeletrocatalítico, minimizando a recombinação do éxciton. Neste sentido pode-se usar filmes compósitos de quitosana, que é um biopolímero, o que agrega interesse ambiental e de custo, além de incorporar outros óxidos à titânia, como dióxido de estanho. Desta forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de óxidos com teor nominal de 1 e 10% em massa de SnO2 em TiO2, para obtenção de filmes compósitos com quitosana. Os óxidos sintetizados por rota sol-gel foram caracterizados por DRX, MEV e análise textural, e os ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença de radiação UV e visível para descoloração do azul de metileno. O óxido 1% SnO2-TiO2 em suspensão apresentou o maior resultado, com 99% de remoção de cor após 2 h de ensaio com radiação UV. Os filmes permaneceram aderidos após 2 h de ensaio fotocatalítico, o que é promissor.

*Palavras-chave: degradação fotocatalítica, filmes finos, óxido misto, heteroestrutura.*

Titania (TiO2) is the most studied semiconductor in photodegradation processes; however, the high recombination of charges reduces its applicability. On the other hand, the use of solids in the form of films opens perspectives for immobilization and allows the application of a current in a photoelectrocatalytic process, minimizing exciton recombination. In this sense, composite chitosan films can be used, which is a biopolymer, which adds environmental and cost interest, in addition to incorporating other oxides to titania, such as tin. Thus, the objective of this work is to synthesize, characterize and evaluate the photocatalytic activity of oxides with a nominal content of 1 and 10% by mass of SnO2 in TiO2, to obtain composite films with chitosan. The oxides synthesized by sol-gel route were characterized by XRD, SEM and textural analysis, and photocatalytic assays were performed in the presence of UV and visible radiation for methylene blue decolorization. The 1% SnO2-TiO2 oxide in suspension showed the higher result, with 99% color removal after 2 h of UV radiation testing. The films remained adhered after 2 h of photocatalytic testing, which is promising.

*Keywords: photocatalytic degradation, thin films, mixed oxide, heterostructure.*

## Introdução

Sintetizar catalisadores a partir de rotas que dispensem grandes quantidades de reagentes, solventes, que envolvam condições mais brandas e redução de custo, além de incorporar materiais oriundos de rejeitos, pode ser considerado uma prática de produção mais limpa, sendo desenvolvida por grupos de pesquisa em todo mundo (1). Neste sentido, é importante relacionar as propriedades físico-químicas dos materiais e as rotas utilizadas.

Tratando-se especificamente de fotocatalisadores, a titânia é um catalisador que apresenta boa atividade fotocatalítica para uma vasta gama de reações (2-6). Sua resistência à fotocorrosão, compatibilidade ambiental e largo *band gap* de energia (3,0−3,5 eV) são excelentes vantagens para aplicação na fotodegradação (7).

Além da possibilidade de apresentar uma heteroestrutura formada pelas fases cristalinas anatase e rutilo, estudos científicos têm demonstrado que a titânia pode ser combinada com outros materiais, apresentando diferentes propriedades que podem ser cataliticamente vantajosas (7-8). O TiO2 também pode ter propriedades interessantes dependendo do método de síntese e de como se apresenta, como tamanho de partícula, área específica, volume de poros, morfologia, pH, *band gap*, fase cristalina, entre outras.

A incorporação de elementos na titânia, quer seja na forma de óxidos ou não, pode melhorar sua atividade fotocatalítica, bem como seletividade e, neste sentido, dióxido de estanho (SnO2) aparece como uma possibilidade (9-13).

A maioria dos estudos sobre catalisadores compostos por TiO2 e SnO2 indicam que estes materiais apresentam limitações em aplicações fotocatalíticas devido à diferentes motivos, como dificuldade das etapas de síntese, morfologia irregular dos sólidos e agregação de elétrons fotogerados, entre outros, o que abre a possibilidade para investigação (14).

Tratando-se especificamente dos métodos de síntese, pode-se destacar o sol-gel, que é um método bem-sucedido que envolve a formação de um sol coloidal pela hidrólise de precursores de titânia e dióxido de estanho, seguida da transformação em partículas sólidas formando o gel (15).

Por outro lado, aparece a quitosana como material que pode compor filmes e imobilizar óxidos, devido à sua capacidade de aderência a superfícies e na possibilidade de interação com outras substâncias. As interações deste composto estão relacionadas ao grupo metil da função acetamida e aos grupos -CH e -CH2 do anel de glicose, ou associação por meio de ligações de hidrogênio, geralmente decorrentes da presença das funções de álcool, amina, amida e éter na cadeia de quitosana, por ser um polissacarídeo natural, derivado do processo de desacetilação da quitina (16-17). A Quitina é encontrada principalmente em cascas de crustáceos, que são resíduos rejeitados pela indústria pesqueira e pela possibilidade de ser um agente de imobilização para aplicação em catálise heterogênea imobilizada, podendo ser fabricados na forma de filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, grânulos e nanopartículas, ou suportada em materiais inertes (18).

Assim, novos questionamentos e novas perspectivas surgem, sendo possível inferir que óxidos semicondutores a base de TiO2 modificados com SnO2 e imobilizados em quitosana, com propriedades melhoradas podem ser desenvolvidos. Logo, objetivou-se com esse trabalho sintetizar óxidos de TiO2 e SnO2, realizar a caracterização destes e testes de descoramento do azul de metileno para posterior produção de filmes compósitos com esses óxidos.

## Experimental

*Materiais*

Isopropóxido de titânio IV 97% (TTIP; Sigma Aldrich), tetracloreto de estanho penta hidratado (Sigma Aldrich), álcool isopropílico (Merk), ácido clorídrico 37% v/v, hidróxido de amônio, acetato de amônio, glutaraldeído, quitosana comercial (Polymar; grau de desacetilação: 87,4%) e azul de metileno.

*Síntese dos catalisadores*

Foram sintetizados quatro catalisadores de dióxido de titânio e estanho pelo método sol-gel com teores nominais de 1 e 10% em massa de SnO2 em relação ao TiO2, através de duas rotas distintas: a primeira na ausência de HCl na etapa de hidrólise (Rota 1) e a segunda com adição de HCl 37% v/v na hidrólise (Rota 2).

Rota 1: preparou-se uma solução contendo os precursores, adicionando 219 mL de álcool isopropílico, 18 mL de TTIP e 0,12 g de SnCl4.5H2O dissolvido em água. Posteriormente adicionou-se gota a gota e com agitação, aproximadamente 5 mL de NH4OH, quando o gel branco leitoso foi formado. O seu pH foi ajustado com HCl 37% v/v, ficando em torno de 8. O gel formado foi lavado com solução de acetato de amônio 4% m/m para remoção do cloreto, filtrado à vácuo e submetido à secagem a 100 °C na estufa. O produto foi calcinado em mufla seguindo uma rampa de aquecimento de 100 °C a 10 °C/min por 1 h, seguido de 500 °C a 10 °C/min por 5 h. Este óxido foi denominado 1% SnO2-TiO2.

Para o óxido 10% SnO2-TiO2 adicionou-se 209 mL de álcool isopropílico, 17,2 mL de TTIP e 1,2 g de SnCl4.5H2O dissolvido em água. Seguindo as mesmas etapas posteriores de precipitação, lavagem, separação, secagem e calcinação.

Rota 2: além do ajuste de pH com HCl, o ácido também foi adicionado no início da síntese, na etapa de hidrólise, na mesma quantidade de TTIP. Com isso, o volume de NH4OH adicionado para a precipitação também foi maior, para que um pH mais alcalino do gel fosse alcançado, ficando em torno de 8. As outras etapas foram semelhantes.

Os óxidos por essa rota foram denominados 1% SnO2-TiO2 HCl e 10% SnO2-TiO2 HCl.

*Preparo dos filmes compósitos com quitosana*

Preparou-se uma solução de quitosana comercial (QT) por dissolução de 15 mg de QT em 1 mL de solução de ácido acético 5% v/v (HAc), sob agitação magnética por 24 h. Esta solução foi filtrada, obtendo-se uma suspensão amarelada e mais límpida que a inicial. Para reticulação da quitosana purificada, utilizou-se uma solução de glutaraldeído 2,5 % v/v (GLU) na proporção 0,5 mL GLU para 1 g de QT.

Adicionou-se uma massa de óxido no produto quitosana-glutaraldeído (QT-GLU) na proporção mássica 3 mg de óxido para 1 mg de quitosana. Agitou-se por 2 h formando uma suspensão leitosa. Em seguida, 15 gotas da suspensão foram adicionadas no centro do substrato de vidro, previamente limpo e moldado de forma a ocupar toda a sua área. O substrato moldado foi deixado em uma superfície plana e aberta para evaporação do solvente à temperatura ambiente. Após três dias, todo o solvente foi evaporado, formando-se o filme.

*Caracterização dos óxidos*

Espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície dos pós, preparando as pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de números de onda de 4000 a 500 cm-1 durante 16 varreduras (Nicolet 6700- FTIR). Para determinação das fases cristalinas dos catalisadores calcinados, foi realizado a difração de Raios X (Empyrean Malvern Panalytical) operando com radiação Cu-Ka (λ= 1,5418 Å) a 40 kV e 40 mA. O tamanho dos cristalitos (D) foi estimado usando a equação *Debye–Scherrer*, com o fator de forma aproximado para 1. A morfologia das amostras foi avaliada por Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG; microscópio JEOL modelo JSM-7100F) e Microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (MEV-EDS; microscópio JEOL modelo JSM-6510LV) para realizar um mapeamento superficial da composição dos óxidos sintetizados, uma vez que esta técnica permite detectar elementos químicos na superfície da amostra. Análise textural foi realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura de 77 K (ASAP 2020, Micromeritics). As áreas específicas foram obtidas pelo método BET e o volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram calculados a partir da medida na pressão relativa próxima da pressão de saturação, 760 mmHg. Foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição do volume de poros foi calculada a partir da isoterma de dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH). Antes das análises cerca de 200 mg de cada amostra foi submetida a um pré-tratamento sob vácuo a 400 °C, para secagem e degasagem.

*Teste catalítico*

As reações de fotocatálise/UV e fotocatálise/Visível foram realizadas em uma câmara, empregando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo e com o bulbo para emissão da radiação UV e visível, respectivamente, e um agitador magnético em uma solução aerada contendo 50 mL (10 mg L-1) da solução de azul de metileno. Alíquotas retiradas antes do início da reação e após 2 horas de teste foram analisadas empregando-se um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu (modelo Hach DR 5000) para leitura da absorbância máxima do pico (664 nm) antes (Abs0) e após (Abst) reação. Reações de adsorção foram realizadas nas mesmas condições, mas no escuro. A eficiência de cada teste foi dada pela porcentagem de descoloração (%D) determinada pela equação:

%D = [(Abs0-Abst)/Abs0] ×100

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos óxidos*

Os óxidos foram sintetizados com êxito, todos com rendimento acima de 80%, coloração amarelada e apresentando uma aparência de pó fino e floculado pela rota 1 e 2, respectivamente.

Os espectros de FTIR (Figura 1) apresentaram uma banda entre 3400 e 3200 cm-1 e 1630 cm-1 atribuídos às vibrações de alongamento e flexão, respectivamente, do grupo hidroxila das moléculas de água. Bandas largas também são observadas entre 660 e 500 cm-1 que podem ser referentes às vibrações de estiramento Sn-OH, Sn-O-Sn e Ti-O-Ti (19).



**Figura 1.** Espectros de FTIR dos óxidos sintetizados.

Os difratogramas de Raios X, apresentados na Figura 2, indicam que a calcinação à 500 °C causou a cristalização do gel precursor de todas as amostras. É possível identificar as fases cristalinas anatase e rutilo típicas da titânia, conforme indicado no difratograma (Figura 2).

Apesar dos perfis de DRX de todos os catalisadores serem semelhantes, a modificação na rota promoveu mudanças estruturais que causaram influência na estrutura cristalina e no tamanho dos seus cristalitos (Tabela 1). Óxidos sintetizados na ausência de HCl na etapa de hidrólise (Rota 1) apresentaram cristalitos maiores.

A adição de Sn4+ também influencia a estrutura cristalina dos óxidos. Wang e colaboradores (2022) produziram fotocatalisador de TiO2 dopado com estanho e deduziram que a dopagem com Sn4+ favorece a transformação do cristal de anatase em rutilo e diminui o tamanho das partículas (20).

O SnO2, com a mesma estrutura de rutilo e parâmetros de rede semelhantes ao rutilo TiO2, tem tempo de nucleação menor que o TiO2, atua como agente de nucleação e promove a formação de nanopartículas de rutilo TiO2. Assim, para esses óxidos sintetizados existe a possibilidade da atuação do Sn4+ como dopante ou uma heteroestrutura (20).



**Figura 2.** Difratogramas de Raios X dos óxidos sintetizados.

Também vale a pena destacar que não se observou pico relativo ao SnO2 cristalino com a fase comum calcinada nesta temperatura, a cassiterita (JCPDS No. 41-1445), cujos picos de difração aparecem em 2θ = 26,5, 33,8 e 51,8°. Este resultado indica que dióxido de estanho pode estar na forma amorfa, na forma de pequenas partículas indetectáveis por DRX ou incorporada à rede da titânia, caracterizando um óxido misto. Análises adicionais são necessárias para concluir esta identificação.

**Tabela 1.** Parâmetros estruturais derivados de padrões DRX e tamanho de cristalito para os óxidos sintetizados.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Óxido** | **Fase cristalina (plano)** | **2θ** | **FWHM (rad)** | **Tamanho do cristalito (nm)** |
| 1% SnO2-TiO2 | anatase (101) | 25,38 | 0,0069 | 22,5 |
| rutilo (110) | 27,44 | 0,0220 | 17,3 |
| 10% SnO2-TiO2 | anatase (101) | 25,27 | 0,0101 | 15,3 |
| rutilo (110) | 27,32 | 0,0223 | 15,1 |
| 1% SnO2-TiO2, HCl | anatase (101) | 25,38 | 0,0159 | 9,8 |
| rutilo (110) | - | - | - |
| 10% SnO2-TiO2, HCl | anatase (101) | 25,32 | 0,0127 | 12,2 |
| rutilo (110) | 26,64 | 0,1000 | 2,1 |
| Legenda: FWHM é a altura meia altura dos picos | | | |  |

As micrografias (Figura 3) mostram nanopartículas aglomeradas, alguns de contorno mais arredondados (rota 2) e outros mais alongados (rota 1) para as amostras preparadas pelo método sol-gel.

Linha do tempo, Calendário

Descrição gerada automaticamente

**Figura 3.** Micrografias e Mapas da superfície dos óxidos sintetizados.

Com base nos mapas de composição, observa-se uma distribuição uniforme de Titânio representada pelos pontos vermelhos intensos, uniformes e bem distribuídos sobre toda a superfície de cada amostra. Também se observa uma baixa, porém presente, distribuição do elemento Estanho representado pelos pontos vermelho claros, fato esperado, pelos baixos teores nominais de SnO2. Esse resultado corrobora com as outras caracterizações, indicando que as duas rotas possibilitaram a formação de uma possível heteroestrutura através da titânia modificada com dióxido de estanho.

A partir dos resultados de análise textural (Tabela 2), nota-se que o óxido com o maior teor nominal de dióxido de estanho na rota 2 (10% SnO2-TiO2 HCl) apresenta uma maior área específica e volume de poros comparado à titânia comercial TiO2 P25 e ao 1% SnO2-TiO2. Outro ponto importante é que o uso do HCl durante a síntese leva a materiais com maior área e volume de poros, o que cataliticamente é interessante, uma vez que a reação ocorre na superfície dos sólidos.

**Tabela 2.** Resultado da análise textural.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Óxido** | **Área específica(1) (m2 g-1)** | **Volume de poros(2) (10-2 cm3 g-1)** | **Diâmetro médio de poros(3) (Å)** |
| 10% SnO2-TiO2 HCl | 101 | 34 | 96 |
| 1% SnO2-TiO2 HCl | 112 | 32 | 81 |
| 10% SnO2-TiO2 | 71 | 25 | 101 |
| 1% SnO2-TiO2 | 42 | 16 | 157 |
| TiO2 P25 | 44 | 21 | 190 |

1Área específica pelo método BET; 2Volume específico de poros determinado a p/p0 próximo da pressão de saturação; 3Diâmetro médio de poros da curva de dessorção pelo método BJH (4V/A).

As isotermas de duas amostras sintetizadas e da P25, usada como referência, (Figura 4) revelam um loop de histerese em todas as amostras, indicando a presença de mesoporos, com formatos semelhantes aos do tipo H3, segundo classificação da IUPAC, atribuído a poros com forma de fenda. Esta característica é importante na degradação de corantes, por serem em sua maioria moléculas grandes, que só acessam sítios catalíticos dentro dos poros se esses tiverem dimensões adequadas, ou seja, meso ou macroporos.

Tela de computador com luz azul

Descrição gerada automaticamente com confiança média

**Figura 4.** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores estudados.

*Teste catalítico*

Os testes catalíticos foram realizados para avaliar a eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados, frente aos efeitos sinérgicos de adsorção e fotocatálise, no pH natural do azul de metileno (pH = 6,56). Cerca de 65 mg de óxido foi suspenso e testado por 2 h em solução no escuro ou ativados pela radiação UV e pela Luz visível. A Tabela 3 apresenta as porcentagens de descoloração nessas condições.

**Tabela 3.** Porcentagem de descoloração após 2 h a 25 °C sob diferentes condições de irradiação.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Óxido**  **Condição** | 1% SnO2-TiO2 | 10% SnO2-TiO2 | 1% SnO2-TiO2 HCl | 10% SnO2-TiO2 HCl |
| Escuro | 54 | 61 | 1 | 4 |
| Radiação UV | 98 | 86 | 92 | 83 |
| Luz visível | 99 | 82 | 52 | 88 |

Apesar de apresentar uma área específica menor (Tabela 2), o catalisador 1% SnO2-TiO2 obteve uma eficiência de descoramento maior (Tabela 3), dado possivelmente pelo efeito sinérgico adsorção-fotocatálise, uma vez que mesmo no escuro, quando a ação de descoramento se dá unicamente pela adsorção, 54% da solução de azul de metileno foi descorada, alcançando quase um descoramento total na presença da radiação UV e luz visível. Sinergismo semelhante é observado no catalisador 10% SnO2-TiO2.

Ao adicionar HCl na síntese, formando os óxidos 1 e 10% SnO2-TiO2 HCl, os catalisadores perdem a capacidade de degradar pela ação da adsorção com descoramento praticamente nulo de 1 e 4% no escuro, respectivamente. Esse resultado indica que o uso do HCl gera uma modificação da carga da superfície do óxido gerado, favorecendo ou não a adsorção do azul de metileno. Em geral espera-se que quando a adsorção for favorável, mais ativo é o catalisador, mas, mesmo não adsorvendo muito, os catalisadores obtidos na presença de HCl tiveram um bom desempenho, devido à fotocatálise.

Por esta razão, o catalisador 10% SnO2-TiO2 HCl foi selecionado para a produção do filme. O experimento de descoramento realizado com radiação UV na presença de um filme contendo proporção mássica de 3:1 de catalisador:quitosana apresentou uma capacidade de descoramento de 45% do corante. Este resultado é interessante, tendo em vista que o filme tinha apenas 0,3 g de catalisador, indicando uma elevada capacidade de remoção da cor.

## Conclusões

A partir desse estudo, óxidos de TiO2 modificados com SnO2 foram sintetizados, com bom rendimento, pelo método sol-gel utilizando duas rotas, uma sem a adição de HCl na etapa de hidrólise e outra com HCl. Essa alteração de rota trouxe mudanças significativas na estrutura cristalina dos materiais e nas propriedades texturais.

Os óxidos foram testados em suspensão na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno e todos tiveram um bom desempenho nas condições estudadas.

O catalisador 1% SnO2-TiO2, rota 1, apresentou o maior resultado, com 99% de remoção de corante pelo efeito sinérgico adsorção-fotocatálise.

10% SnO2-TiO2 HCl, rota 2, apresentou um bom resultado de descoramento em suspensão pela ação majoritária da radiação e apresenta características promissoras para continuar sendo estudado na forma imobilizada como filme.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem à CAPES e UERJ pelo suporte financeiro e pela bolsa de DSc de L. A. Os autores também agradecem a FAPERJ pelo apoio financeiro.

## Referências

1. P. C. Silva; G. C. Oliveira Neto; J. M. F. Correia; H. N. P. Tucci, *J. Clean. Prod.* **2021**, *278*
2. J. J. R. Marquez; I. Levchuk; P. F. Ibañez; M. Sillanpää, *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694.
3. M. Ahmadi; S. Mehdi; A. Larimi, *Catal. Commun.* **2023**, *179*, 106681. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106681.
4. D. Montalvo; G. Corro; F. Bañuelos; O. Olivares-Xometl; P. Arellanes;U. Pal, *Appl. Catal. B .* **2023**, *330*, 122652. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122652.
5. W. Qu; P. Wang; X. Chen; D. Zhang, *Appl. Catal. B .* **2023**, *321*, 122036. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122036.
6. H. V. Dang; Y. H. Wang; J. C. S. Wu, *Appl. Catal. B .* **2021**, *296*, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120339.
7. M. R. Al-Mamun; S. Kader; M. S. Islam; M. Z. H. Khan, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248.
8. Y. Zhao; X. Linghu; Y. Shu; J. Zhang; Z. Chen; Y. Wu; D. Shan; B. Wang, , *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108077. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108077.
9. V. Bagga; N. Singh; M. Khanuja; M. Rani; D. Kaur, *Mater. Res. Bull.* **2023**, *159*, 112109. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112109.
10. I. Rangel-Vázquez; G. Del Angel; V. Bertin; F. González; A. Vázquez-Zavala; A. Arrieta; J. M. Padilla; A. Barrera; E. Ramos-Ramirez, *J. Alloys Compd.* **2015**, *643*, S144. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.065.
11. P. V. Kumar; C. K. Dixit; G. P. Shukla; C. K. Pandey, *Mater Today* **2020**, *24*, 960. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.408.
12. V. R. Mendonça; W. Avansi; R. Arenal; C. Ribeiro, *J. Colloid Interface Sci.***2017**, *505*, 454. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.024 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28628874.
13. Li, J.; Xu, X.; Liu, X.; Yu, C.; Yan, D.; Sun, Z.; Pan, L.; Sn doped TiO2 nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **2016**, *679*, 454. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.080.
14. H. Chenaina; C. Messaadi; J. Jalali; H. Ezzaouia, *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *124*, 108401. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108401.
15. M. Borlaf; R. Moreno, *Open Ceramics* **2021**, *8*, 100200. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100200.
16. A. Szyguła; E. Guibal; M. A. Palacín; M. Ruiz; A. M. Sastre, *J. Environ. Manage.***2009**, *90*, 2979. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.002 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19467769.
17. M. Sajid, *Trends Environ. Anal. Chem***2022**, *36*, e00185. https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00185.
18. L. Etshindo; P. Tamiasso-Martinhon; A. S. Rocha; L. R. R. Araujo; C. Sousa, *Brazilian Applied Science Review* **2018**, *2*, 2010.
19. R. C. Abruzzi; B. A. Dedavid; M. J. R. Pires, *Ceramica* **2015**, *61*, 328. https://doi.org/10.1590/0366-69132015613591919.
20. H. Wang; L. Song; L. Yu; X. Xia; Y. Bao; M. Lourenco, K. Homewood; Y. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *581*, 152202. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152202.