

Síntese *in situ* pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica

(*In situ hydrothermal synthesis of titanate-ferrite heterostructures and their photocatalytic activity*)

B. F. Troque¹, S. A. Eliziário¹, M. J. Godinho^{1,2}, R. H. G. A. Kiminami^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física e Química, RC, Goiânia, GO, Brasil

Resumo

A aplicação de fotocatalisadores na forma de heteroestruturas tem se destacado através da propriedade de degradação de diversos compostos orgânicos no tratamento de efluentes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar compostos heteroestruturados à base de titanato-ferritas pelo método hidrotérmico *in situ* para aplicação em processo foto-Fenton. Os materiais sintetizados *in situ* foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa, área específica superficial por BET e microscopia eletrônica de transmissão. A síntese *in situ* de SrTiO₃-CoFe₂O₄ e SrTiO₃-NiFe₂O₄ foi desenvolvida de forma inédita neste trabalho, resultando com sucesso em sistemas heteroestruturados sem presença de fases secundárias, distribuição altamente homogênea das fases constituintes com tamanho médio de partículas nanométrico e garantia de reprodutibilidade do método. A atividade fotocatalítica dos compostos sintetizados foi investigada por meio da degradação do corante Rodamina B, utilizando luz visível, onde o sistema SrTiO₃-CoFe₂O₄ apresentou a melhor atividade fotocatalítica degradando 82% do corante.

Palavras-chave: síntese, método hidrotermal, heteroestruturas, titanato de estrôncio, ferritas, fotocatalise.

Abstract

Heterostructured photocatalysts stand out for their ability to degrade various organic compounds in the treatment of wastewater. In this context, the purpose of this work was to produce titanate-ferrite heterostructured composites by *in situ* hydrothermal synthesis for application in the photo-Fenton process. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, specific surface area (by BET) and transmission electron microscopy. The *in situ* synthesis of SrTiO₃-CoFe₂O₄ and SrTiO₃-NiFe₂O₄ was developed here in a novel way, successfully resulting in heterostructured systems with no secondary phases and a highly homogeneous distribution of the constituent phases with average nanometric size particles. Moreover, this new method was found to be highly reproducible. The photocatalytic activity of the synthesized composites was analyzed based on the degradation of Rhodamine B dye using visible light. The best photocatalytic activity was exhibited by the SrTiO₃-CoFe₂O₄ system, which degraded 82% of the dye.

Keywords: hydrothermal method, heterostructures, strontium titanate, ferrites, photocatalysis.

INTRODUÇÃO

Os processos de degradação para eliminação de poluentes orgânicos presentes na água, como corantes, herbicidas, pesticidas, resíduos de antibióticos, hormônios, dentre outros, representa hoje um grande desafio, já que o tratamento convencional, na maioria das vezes, não remove de forma eficiente esses compostos. A degradação de compostos orgânicos, como no caso de corantes,

é de fundamental importância para não contaminar o ambiente aquático, já que, uma pequena quantidade de corante em água (10-20 mg/L) é altamente visível e afeta a transparência da água levando a um desequilíbrio do meio [1]. Uma das formas de tratamento desses compostos orgânicos é através de processos oxidativos avançados (POA), onde a fotocatalise heterogênea é uma das tecnologias mais promissoras para remediação ambiental e tratamento de efluentes em geral. Essa técnica consiste na excitação eletrônica de um semicondutor, denominado de fotocatalisador, de preferência pela luz

*ruth@ufscar.br

solar [2]. A mineralização dos compostos orgânicos mediante fotocatalise por ação de um semicondutor inicia-se quando o mesmo é fotoativado, resultando na geração do par elétron/buraco. A geração deste par é mais interessante quando proporcionada por radiação eletromagnética com comprimentos de onda no UV-vis, a qual leva à diminuição dos custos do processo. Uma alternativa para produção de fotocatalisadores heterogêneos ativados por UV-vis é a combinação de materiais, na forma de heteroestruturas, pois pode-se criar um material com regiões ricas em elétrons e outras ricas em buracos. As regiões possuindo alta densidade eletrônica são responsáveis pelas reações de redução, que podem intermediar, por exemplo, a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes. Já os buracos possuem potencial de oxidação bastante elevado, suficientemente positivo para induzir a produção de radicais HO a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, as quais induzem a oxidação de um número expressivo de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, devido à sua baixa seletividade [3, 4]. A combinação ou junção de dois ou mais materiais também pode favorecer a transferência interfacial de elétrons excitados para níveis da banda de condução mais próximos (de menor energia), prorrogando sua permanência na banda de condução e diminuindo assim a recombinação com o buraco formado. Desta forma, tanto o processo redutivo quanto o oxidativo são favorecidos.

Compostos bifásicos contendo óxidos dos tipos perovskita e espinélio têm sido estudados devido à coexistência de suas propriedades em um mesmo material heteroestruturado. O principal método de preparação tem sido o de mistura mecânica ou física, no qual os constituintes na forma de pó obtidos separadamente são misturados para produzir um pó aparentemente homogêneo e puro. Ou, mistura de um pó de óxidos do tipo perovskita na solução precursora dos óxidos de espinélio, ou vice-versa. O recente desafio é a preparação simultânea das duas fases numa mesma solução, com controle de formação do composto bifásico numa única etapa de síntese, denominada *in situ*, o que até o momento nenhum trabalho na literatura teve esse foco de utilizar a síntese *in situ* pelo método hidrotérmico para preparar heteroestruturas bifásicas de titanato-ferritas. A produção de um material heteroestruturado que combine a melhoria da propriedade fotocatalítica com a propriedade magnética torna-se atrativo com relação à aplicação, devido a favorecer a posterior separação do catalisador do meio. Entre os novos tipos de materiais heteroestruturados com esse tipo de aplicação e que apresentam boa atividade fotocatalítica têm sido pesquisados $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [5], $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [6], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ [7], $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ [8], $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ [9], $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ [10], $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [11], $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-grafeno}$ [12], $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [13] e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ [14]. Além desses materiais, o titanato de estrôncio, um semicondutor do tipo n, é citado na literatura como um bom fotocatalisador em substituição ao TiO_2 devido à sua alta estabilidade química e fotoquímica, com energia de *band gap* próxima a 3,2 eV que favorece seu uso como fotocatalisador [15]. O uso combinado do titanato

de estrôncio com ferritas na forma de heteroestruturas para a degradação de corantes não é conhecido e assim há também a possibilidade de combinar a propriedade fotocatalisadora com a propriedade magnética das ferritas. Devido à junção desses materiais, pode-se evitar a recombinação do par elétron/buraco levando a fotocatalisadores mais eficientes. Além das propriedades citadas, a produção deste tipo de heteroestruturas, que tenham em sua composição íons de ferro, possibilita também seu uso em processos catalíticos denominados de Fenton, ou no caso de catalisadores fotoativos em processos denominados de foto-Fenton. Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese *in situ* de compostos nanométricos heteroestruturados à base de titanato de estrôncio-ferritas utilizando o método hidrotérmico e o estudo das propriedades fotocatalisadoras na degradação do corante Rodamina-B utilizando o processo foto-Fenton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós foram sintetizados *in situ* utilizando o método hidrotérmico utilizando um reator hidrotérmico (RH) com aquecimento em placa convencional, o que possibilitou uma cristalização lenta e homogênea. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas estequiometricamente para concentrações de 0,005 mols da fase obtida em 120 mL de solução, sendo a proporção 50/50 para as duas fases. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O precursor de titânio foi preparado a partir de uma rota de hidrólise utilizando o RH. Uma suspensão com butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$, 50 mL de álcool isopropílico, ácido acético glacial (1:1 Ti) e hidróxido de amônio (4:1 Ti), foi levada ao reator a uma temperatura interna de 100 °C, controlada por um termopar, durante 60 min. O precipitado formado foi lavado com água em uma centrífuga, até um pH de 7. Em seguida, foram adicionados os nitratos de sais metálicos, sob agitação. Após 15 min, o pH foi reajustado para 13 pela adição de NaOH 10 M. A solução foi novamente levada ao RH, na placa de aquecimento a 140 °C, com tratamentos térmicos de até 12 h gerando uma pressão de 3 kgf/cm³. Após o processo, a solução foi coletada à temperatura ambiente e levada à centrífuga para lavagem e redução do pH até 7. Finalmente o precipitado foi levado a uma estufa a 80 °C/12 h para secagem, antes de sua caracterização.

Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX, Siemens, 5100) com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA e velocidade do goniômetro de aproximadamente 2 °/min, variando 2θ de 20° a 80°. Os difratogramas obtidos foram indexados através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data). Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro Bomem, com resolução de 4 cm⁻¹ na região entre 4000 e 400 cm⁻¹. Para a determinação da área superficial específica, foi utilizado um medidor Gemini-2370, Micromeritics, por meio do método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer,

Emmett e Teller (BET). O tamanho dos pós foi analisado em um microscópio eletrônico de transmissão, Philips CM120, operando com uma aceleração de 120 kV. As energias de *band gap* dos fotocatalisadores foram obtidas por medidas de espectroscopia de reflectância difusa num espectrômetro UV-visível (Shimadzu, UV-2401PC/2501PC) com acessório para reflectância difusa. A atividade fotocatalítica dos compostos foi avaliada através da reação de degradação de Rodamina B, numa solução com concentração de 10^{-5} M de corante, sob agitação magnética e irradiação de luz visível. Os testes fotocatalíticos foram realizados na presença de H_2O_2 , por 4 h, à temperatura ambiente, na presença de 1 g/L de catalisador e uma lâmpada de Xe 200 W com irradiância de 900 W/cm^2 na região de máxima intensidade ($\sim 350\text{ nm}$). Aliquotas de 4 mL da solução foram retiradas a cada 10 min inicialmente e depois a cada hora e levada para análise em um espectrômetro UV-visível. A degradação do corante foi monitorada pela diminuição da banda de absorção do corante em 544 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas cristalinas dos compostos heteroestruturados de $SrTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ e $SrTiO_3$ - $NiFe_2O_4$ foram confirmadas por difração de raios X (Fig. 1). Os padrões de DRX dos pós sintetizados revelaram que os compostos apresentaram as fases desejadas, obtidas pelo método hidrotérmico *in situ*. A completa formação das fases aconteceu em função do tempo de síntese, onde foi possível observar a formação de picos bem definidos nas amostras sintetizadas em 12 h. O tempo de 3 h não foi suficiente para a total formação das fases de interesse e desta forma a síntese destes compostos em sistema hidrotérmico mostrou-se essencial para a formação das heteroestruturas. Cada pico foi indexado de acordo com fichas padrões, localizadas em bases de dados específicas para DRX em materiais inorgânicos. Os padrões apresentaram picos referentes à fase cúbica do $SrTiO_3$ - ICSD n° 86-177, com grupo espacial $Pm-3m$, e picos referentes a fase espinélio cúbico (grupo espacial $Fd3m$) das ferritas $CoFe_2O_4$ - ICSD n° 22-1080, e $NiFe_2O_4$ - ICSD n° 89-4927.

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho estão apresentados na Fig. 2. As amostras apresentaram uma banda larga em 3400 cm^{-1} relativa à presença de grupos hidroxila [16]. Bandas nesta localização caracterizam sítios ativos na superfície do material, com os quais as moléculas adsorvidas fisicamente são unidas por ligações de hidrogênio fracas. Essa banda tem sido observada em outros pós nanocristalinos de titanatos de estrôncio (ST) [17, 18]. As vibrações na região entre $2000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas a grupos orgânicos presentes no material ou mesmo na superfície deste. Bandas por volta de 2300 cm^{-1} são atribuídas à deformação das moléculas de CO_2 adsorvidas [19]. As bandas em 1500 cm^{-1} (mais intensa) e 1067 e 900 cm^{-1} (menos intensas) são características de grupos carbonatos [20, 21]. Pelos resultados de DRX não foi verificada a presença da fase $SrCO_3$, mas a sua presença pode estar relacionada à presença de grupos hidroxilas na superfície que podem atuar

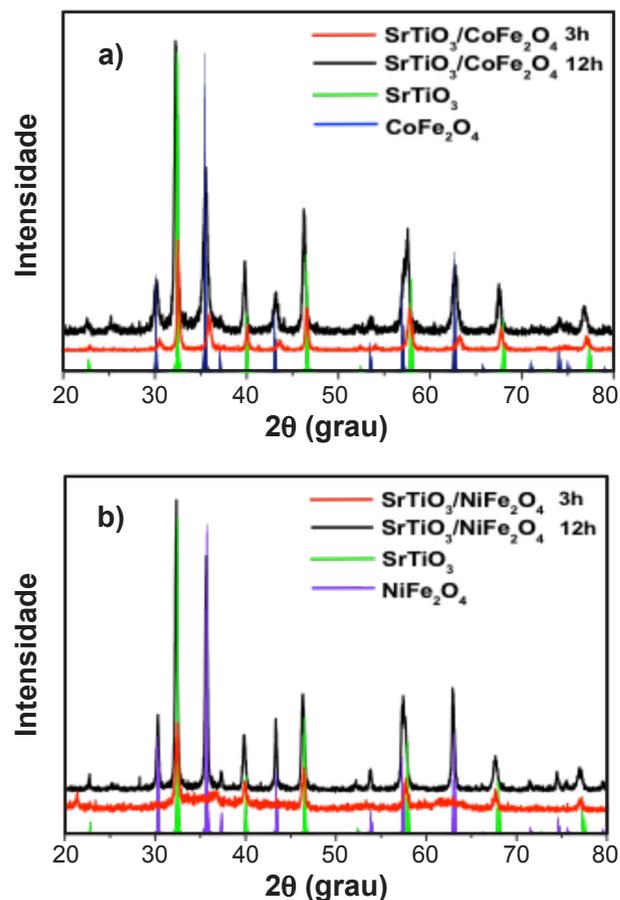


Figura 1: Difratoogramas de raios X das amostras $SrTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ (a) e $SrTiO_3$ - $NiFe_2O_4$ (b) sintetizadas *in situ* pelo método hidrotérmico em diferentes tempos de síntese (3 e 12 h).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of samples $SrTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ (a) and $SrTiO_3$ - $NiFe_2O_4$ (b) obtained by *in situ* hydrothermal synthesis for different lengths of time (3 and 12 h).]

como centros absorvedores para moléculas de O_2 , CO_2 e CO [22]. Por outro lado, vibrações abaixo de 900 cm^{-1} referem-se à interação de íons metálicos com o oxigênio, comuns em compostos inorgânicos. As duas ferritas apresentaram bandas intensas no infravermelho na faixa de $600\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, que indicam a vibração dos átomos em sítios tetraédricos, o que pode ser associado à ligação Fe-O [23]. Abaixo de 500 cm^{-1} foi possível observar apenas o início da banda referente à vibração dos átomos em sítios octaédricos, correspondentes às ligações Ni-O e Co-O [24, 25]. No espectro das heteroestruturas e no $SrTiO_3$ puro, uma banda larga entre 800 e 500 cm^{-1} corresponde a ligações dos metais Sr-O e Ti-O [17].

A partir dos espectros de absorção na região do UV-vis (Fig. 3), foi possível obter o valor do *band gap* dos materiais e prever a presença de níveis intermediários nesse intervalo de energia, os quais são fundamentais para o favorecimento na resposta fotocatalítica do material quando irradiado com energia correspondente à da luz visível. Como esperado, o $SrTiO_3$ cristalino teve um *gap* em torno de 3,2 eV, calculado a partir do método de Tauc, através do espectro de reflectância difusa [26, 27], e mostrado na Tabela I. O *band gap* do ST foi indireto e a banda de valência completa

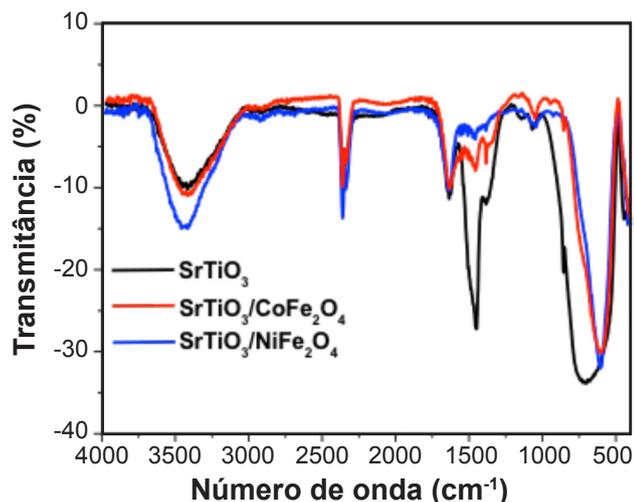


Figura 2: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras SrTiO₃, SrTiO₃/CoFe₂O₄ e SrTiO₃/NiFe₂O₄.

[Figure 2: Infrared absorption spectra of samples SrTiO₃, SrTiO₃/CoFe₂O₄ and SrTiO₃/NiFe₂O₄.]

derivou dos orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução vazia dos orbitais 3d do titânio; logo, a borda de absorção observada para este material deveu-se a uma transição de transferência de carga O²⁻→Ti⁴⁺ e o *gap* foi atribuído à separação energética entre os referidos níveis. Devido à sua banda larga, assim como no óxido de titânio, o ST mostrou uma alta reflectância na região do visível e revelou uma forte absorção apenas em uma pequena faixa espectral da região visível. Por outro lado, com a formação das heteroestruturas de SrTiO₃-CoFe₂O₄ e SrTiO₃-NiFe₂O₄, a absorção desses compostos notavelmente foi deslocada para região visível, com elevada absorção até ~600 nm. As ferritas de cobalto e as ferritas de níquel são bem estudadas e apresentam de acordo com a literatura um *band gap* próximo de 1,2 e 1,6 eV, respectivamente [28, 29]. Assim é possível notar na Fig. 3 que com a formação dessas heteroestruturas os valores de

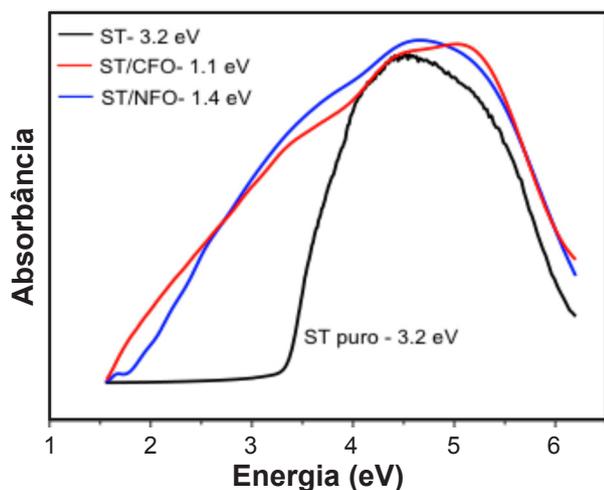


Figura 3: Espectros de absorção na região do UV-visível das amostras SrTiO₃, SrTiO₃-CoFe₂O₄ e SrTiO₃-NiFe₂O₄.

[Figure 3: UV-vis absorption spectra of samples SrTiO₃, SrTiO₃-CoFe₂O₄ and SrTiO₃-NiFe₂O₄.]

Tabela I - Valores de *band gap* das amostras sintetizadas *in situ* pelo método hidrotermal.

[Table I - Band gap values of the samples subjected to *in situ* hydrothermal synthesis.]

Composição	Band gap (eV)
SrTiO ₃	3,2
SrTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄	1,4
SrTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄	1,1

band gap foram ligeiramente diminuídos com relação ao ST puro, o que implica na utilização eficaz desses compostos em reações fotocatalíticas irradiadas com luz visível.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET, Fig. 4) apresentaram partículas nanométricas para os dois compostos, onde as partículas na forma de cubos são relativas à morfologia do titanato de estrôncio SrTiO₃ (STO) que estão de acordo com a literatura [30], e as partículas do tipo esféricas, relativas às ferritas. As partículas de SrTiO₃ apresentaram tamanhos entre 15-60 nm, e a morfologia do tipo cúbica está de acordo com [31]. Na Fig. 4a é mostrada a formação da heteroestrutura SrTiO₃-NiFe₂O₄, onde as partículas em forma de pequenas esferas são relativas à ferrita de níquel (NiFe₂O₄) com tamanhos de ~20-40 nm e ao lado é possível observar a composição através da microanálise por EDX. Já as amostras de SrTiO₃-CoFe₂O₄, Fig. 4b, apresentaram a formação de aglomerados de partículas nanométricas de CoFe₂O₄ na ordem de ~4 nm ao redor das partículas de titanato de estrôncio. Desta forma, foi possível verificar que o titanato de estrôncio inibiu o crescimento das partículas de ferrita de cobalto, levando a uma textura mais fina e conseqüentemente a uma maior área de atividade fotocatalítica. Todas as composições foram comprovadas por microanálise. Esses resultados, por sua vez, corroboraram os encontrados nas medidas de área superficial, onde as amostras apresentaram áreas superficiais de 26,2, 18,5 e 40,7 m².g⁻¹ para o SrTiO₃ puro, SrTiO₃-

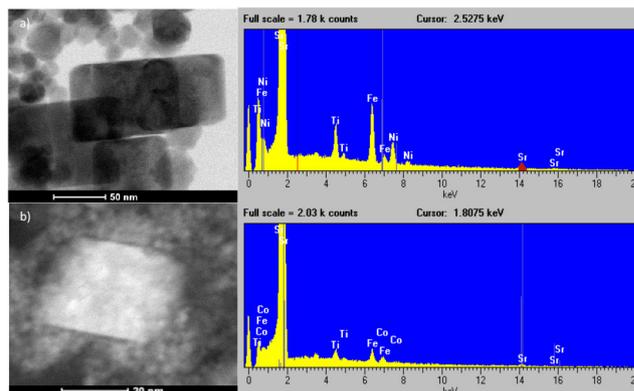


Figura 4: Imagens de MET e espectros de EDX das amostras SrTiO₃-NiFe₂O₄ (a) e SrTiO₃-CoFe₂O₄ (b) sintetizadas *in situ* pelo método hidrotermal.

[Figure 4: TEM micrographs and EDX spectra of samples subjected to *in situ* hydrothermal synthesis: (a) SrTiO₃-NiFe₂O₄; and (b) SrTiO₃-CoFe₂O₄.]

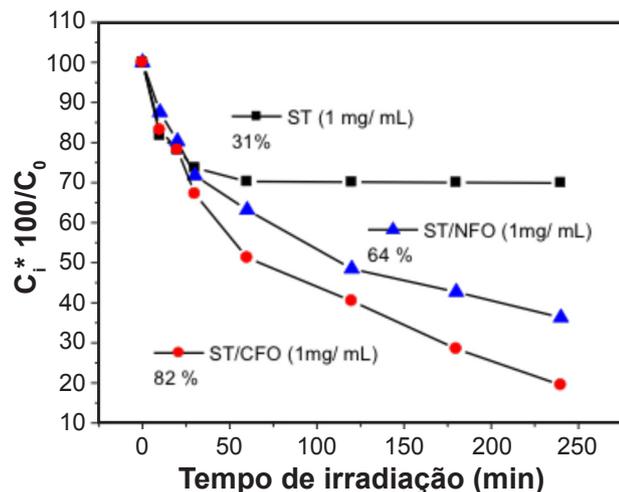


Figura 5: Porcentagem de degradação da RhB na presença das amostras SrTiO₃, SrTiO₃/NiFe₂O₄ e SrTiO₃/CoFe₂O₄ em função do tempo de irradiação.

[Figure 5: Percentage of RhB degradation in the presence of the samples SrTiO₃, SrTiO₃/NiFe₂O₄ and SrTiO₃/CoFe₂O₄ as a function of irradiation time.]

NiFe₂O₄ e SrTiO₃-CoFe₂O₄, respectivamente, o que indicou que as partículas do SrTiO₃-CoFe₂O₄ foram bem menores em relação aos outros materiais.

As três amostras foram aplicadas na degradação fotocatalítica da Rodamina B com a adição de 0,5 mL de H₂O₂ e irradiação com luz visível. Os testes catalíticos foram feitos em duplicata. A Fig. 5 apresenta os resultados analisados a partir de espectros de UV-vis, observando-se a diminuição da intensidade do pico referente à concentração do corante Rodamina B em solução, em função do tempo de irradiação. As amostras dos compostos heteroestruturados foram capazes de degradar mais que 50% do corante, demonstrando assim a importância da estratégia de acoplamento de *band gaps*, enquanto a amostra pura foi responsável por apenas 31% de degradação. Após 4 h de irradiação, a amostra SrTiO₃-CoFe₂O₄ apresentou melhores resultados com 82% de degradação em relação a 64% do SrTiO₃-NiFe₂O₄. O resultado foi satisfatório, visto que o SrTiO₃-CoFe₂O₄ apresentou maior área superficial e maior absorção na região do visível, como visto anteriormente, ocasionando um aumento na atividade fotocatalítica.

Os melhores resultados apresentados pela heteroestrutura de SrTiO₃-CoFe₂O₄ com relação a SrTiO₃-NiFe₂O₄ podem ser atribuídos a uma maior formação de radicais hidroxila. Essa maior formação pode estar atribuída a uma menor recombinação dos pares elétron/buraco e assim as reações de oxidação podem ocorrer entre as lacunas formadas na banda de valência e o peróxido de hidrogênio produzindo mais radicais hidroxila. Já as reações de redução podem ocorrer entre os elétrons da banda de condução e o oxigênio dissolvido na água, produzindo íons radicais superóxidos (O₂⁻), os quais podem produzir mais peróxido de hidrogênio, que levam à produção de mais radicais hidroxila, o que está de acordo com [32]. Desta forma, a maior atividade catalítica apresentada pelas heteroestruturas se deve à

sinergia devido a um melhor aproveitamento fotônico, visto a diferença de valores de *band gaps* demonstrados na Tabela I. A recombinação dos elétrons e buracos produz uma diminuição da eficiência quântica [33]. Segundo [34], sabe-se que os semicondutores têm um papel importante em reações de fotocatalise, pois o elétron da banda de condução é aprisionado nessas estruturas na forma de um íon radical superóxido (O₂⁻). Assim, a produção de um material com uma heterojunção, como os produzidos neste trabalho, tem a finalidade de diminuir ou impedir a recombinação citada. Desta forma, as heteroestruturas (SrTiO₃-CoFe₂O₄ e SrTiO₃-NiFe₂O₄) mostraram-se mais efetivas em relação à atividade fotocatalítica em comparação ao titanato de estrôncio puro (SrTiO₃).

CONCLUSÕES

As amostras dos compostos heteroestruturados foram obtidas com sucesso de forma inédita pelo método hidrotérmico *in situ*, em apenas uma etapa de síntese. A síntese *in situ* favoreceu a completa formação das fases, com picos de difração de raios X bem definidos, após 12 h de tratamento térmico. A estratégia de utilizar ferritas na composição apresentou-se satisfatória, favorecendo ao aumento de absorção de energia no espectro da região do visível, com consequente crescimento de atividade fotocatalítica em relação à fase SrTiO₃ pura. O composto SrTiO₃-CoFe₂O₄ apresentou, além de um espectro de absorção na região do UV-visível mais amplo, aglomerados de partículas significativamente menores com elevada área superficial, consequentemente favorecendo a fotodegradação do corante Rodamina B, sob radiação visível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (Processo n. 2008/04025-0), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e bolsas concedidas (Processo n. 471441/2013-9) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa PNPD (Processo n. 23038.007.008.2011/36) concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Camaselle, M. Pazos, M. Sanromán, *Chemosphere* **60** (2005) 1080.
- [2] A.E.H. Machado, L.M.S. Santos, K.A. Borges, P.S. Batista, V.A.B. Paiva, P.S. Muller, D.F. Oliveira, M.D. França, *in Solar radiation, InTech, Rijeka* (2012) 339.
- [3] X. Fan, J. Wan, E.Z. Liu, L. Sun, Y. Hu, H. Li, X. T. Hu, J. Fan, *Ceram. Int.* **41** (2015) 5107.
- [4] A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocínio, M.D. França, L.M. Santos, K.A. Borges, L.F. Paula, *Mater. Proc. Energy* (2013) 867.
- [5] M.X. Jiang, C. Han, X.Q. Shen, *J. Nanosci. Nanotechnol.*

- 13** (2013) 4949.
- [6] D.D. Tan, D.F. Bi, P.H. Shi, S.H. Xu, *Mater. Res.* **518** (2012) 775.
- [7] Y. Li, T. Wu, K. Jin, Y. Qian, N. Qian, K. Jiang, W. Wu, G. Tong, *Appl. Surf. Sci.* **387** (2016) 190.
- [8] P.P. Hankare, R.P. Patil, A.V. Jadhav, K.M. Garadkar, R. Sasikala, *Appl. Catal. B Environ.* **107** (2011) 333.
- [9] S. Singh, N. Khare, *Mater. Lett.* **161** (2015) 64.
- [10] A. Franco Jr., H.V.S. Pessoni, F.O. Neto, *J. Alloys Compd.* **680** (2016) 198.
- [11] F. Yi, *Ceram. Int.* **40** (2014) 7837.
- [12] L. Gan, S. Shang, C.W.M. Yuen, S. Jiang, E. Hu, *Appl. Surf. Sci.* **351** (2015) 140.
- [13] P. Sathishkumar, R.V. Mangalaraja, S. Anandan, M. Ashokkumar, *Chem. Eng. J.* **220** (2013) 302.
- [14] L. Gan, L. Xu, K. Qian, *Mater. Design* **109** (2016) 354.
- [15] A.N. Pinheiro, E.G.S. Firmiano, A.C. Rabelo, C.J. Dalmaschio, E.R. Leite, *RSC Adv.* **4** (2014) 2029.
- [16] S. Adireddy, C.K. Lin, B.B. Cao, W.L. Zhou, G. Caruntu, *Chem. Mater.* **22** (2010) 19460.
- [17] E.R., Leite, C.M.G. Sousa, E. Longo, J.A. Varela, *Ceram. Int.* **21** (1995) 143.
- [18] K. Choi, H. Kil, Y. Lee, D. Lim, S. Cho, B.W. Lee, *J. Lumin.* **131** (2011) 894.
- [19] B. Herreros, T.L. Barr, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 738.
- [20] H.S. Gopalakrishnamurthy, M.S. Rao, T.R.N. Kutty, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 891.
- [21] H. Nishizawa, M. Katsube, *J. Solid State Chem.* **131** (1997) 43.
- [22] S.G. Cho, P.F. Johnson, R.A. Condrate, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 4738.
- [23] O.M. Hemeda, *J. Magn. Magn. Mater.* **28** (2004) 36.
- [24] A. Baykal, N. Kasapoğlu, Y. Köseoğlu, S.M. Toprak, H. Bayrakdar, *J. Alloys Compd.* **464** (2008) 514.
- [25] R.D. Waldron, *Phys. Rev.* **99** (1955) 1727.
- [26] M.D. Beals, *in* High temperature oxide, Vol. 5, Part 2, Ed.: A.M. Alper, Academic Press (1970) 99.
- [27] H. Yamamoto, S. Okamoto, H. Kobayashi, *J. Lumin.* **100** (2002) 325.
- [28] B.S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M.K. Yurtisigi, S.K. Sarker, A. Gupta, W.H. Butler, J.L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 82406.
- [29] N.M. Caffrey, D. Fritsch, T. Archer, S. Sanvito, C. Ederer, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 24419.
- [30] S. Huang, W.W. Lee, J. Chang, W. Huang, S. Chou, C. Chen, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45** (2014) 1927.
- [31] M. Xu, Y. Lu, Y. Liu, S. Shi, F. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 3631.
- [32] R.P.S. Suri, J. Liu, D.W. Hand, J.C. Crittendem, D.L. Perram, M.E. Mullins, *Water Environ. Res.* **65** (1993) 665.
- [33] R.W. Mattheus, *Sol. Energy* **38** (1987) 405.
- [34] K. Okmoto, Y. Yamamoto, M. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2015.
- (*Rec.* 27/03/2017, *Rev.* 11/08/2017, 05/10/2017, *Ac.* 11/11/2017)