

Efeito do Acoplamento entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 nas Características Estruturais e Propriedade Fotocatalítica

Effect of Coupling BiVO_4 and CoFe_2O_4 on Structural Characteristics and Photocatalytic Property

Rívia A. R. Arruda, Amanda G. Silva, Yagly G. S. Gomes,
Mario G. Junior & Maria R. C. Santos

Neste estudo avaliou-se os métodos de coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPHAM) na síntese dos semicondutores BiVO_4 e CoFe_2O_4 , isolados e acoplados. A estrutura e a morfologia dos materiais obtidos foram analisadas por DRX, espectroscopia na região do IV, Raman, MEV e MET. A aplicação dos materiais, fotoativados por luz visível, nas reações de degradação dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RB) evidenciou o maior potencial fotocatalítico do BiVO_4 em relação ao CoFe_2O_4 e aos materiais resultantes do acoplamento $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, com 85,98% de degradação de AM e 34,24% de RB.

Palavras-chave: BiVO_4 ; CoFe_2O_4 ; fotocatalise.

In this study, the methods of coprecipitation (CP) and coprecipitation followed by microwave-assisted hydrothermal treatment (CPHAM) were evaluated in the synthesis of BiVO_4 and CoFe_2O_4 semiconductors, isolated and coupled. The structure and morphology of the materials obtained were analyzed by XRD, IR spectroscopy, Raman, SEM and TEM. The application of the materials, photoactivated by visible light, in the degradation reactions of the dyes methylene blue (AM) and rhodamine B (RB) showed the greater photocatalytic potential of BiVO_4 in relation to CoFe_2O_4 and the materials resulting from the $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ coupling, with 85.98% degradation of AM and 34.24% of RB.

Keywords: BiVO_4 ; CoFe_2O_4 ; photocatalysis.

Introdução

A crescente demanda por novas tecnologias impulsiona as pesquisas de desenvolvimento de novos materiais cerâmicos semicondutores. Esses materiais também têm sido largamente estudados por apresentarem aplicação potencial na minimização de impactos ambientais causados por atividades antropogênicas.¹⁻⁴ Novos materiais com alto desempenho ambiental possuem menor demanda de energia, menor consumo de insumos não renováveis e produzem menor quantidade de resíduos.⁵

As variadas atividades humanas como mineração, agricultura, pecuária e indústria geram diversos poluentes que contaminam lençóis freáticos, rios, lagos e mares, prejudicando gravemente o meio ambiente e a saúde humana.⁶ O Brasil é um grande produtor de têxteis e, com isso, um elevado volume de efluentes contendo corantes não biodegradáveis é lançado em corpos hídricos sem tratamento adequado, o que causa o esgotamento do oxigênio dissolvido e prejudica o equilíbrio do ecossistema aquático.⁷ Não existe ainda um sistema geral que seja eficaz economicamente e ambientalmente viável para o tratamento de efluentes com alta coloração.

Neste cenário, tornam-se relevantes os estudos que têm como objetivo o desenvolvimento e/ou melhoria de tecnologias capazes de proporcionar a mineralização completa desses compostos. Dentre as técnicas que apresentaram excelentes resultados em relação à degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, pode-se citar a fotocatálise heterogênea, pertencente à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA).⁸⁻¹² A degradação destes compostos ocorre por meio da fotoativação de materiais semicondutores gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que promovem a mineralização dos contaminantes presentes em meio aquoso em espécies não tóxicas como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.¹³⁻¹⁵ Quando o material semiconductor é fotoativado, ocorre a excitação eletrônica, no qual um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um par elétron/buraco.^{11,14}

Muitos fotocatalisadores estudados atualmente possuem atividade somente na região do ultravioleta, que constitui

apenas 3-5% da luz solar.¹⁶ Com isso, o desenvolvimento de catalisadores ativados pela irradiação da luz visível propicia um aproveitamento da luz do sol, o que reduz os custos energéticos do processo e o torna mais atraente para a aplicação em tratamentos de resíduos em grande escala.

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um material semiconductor considerado como fotocatalisador de baixo custo, uma vez que possui a capacidade de absorver fótons na faixa de luz visível. Assim, a fonte de irradiação necessária para ativação desse semiconductor pode ser fornecida pela luz solar. Catalisadores à base de bismuto possuem baixos valores de *band-gap*, além de uma banda de valência mais dispersa que favorece a mobilidade dos buracos fotogerados, o que auxilia as reações de oxidação.¹⁷⁻¹⁹

A combinação de semicondutores diferentes pode aumentar a efetividade das propriedades apresentadas pelos materiais isolados, incluindo o potencial fotocatalítico, propiciando uma diminuição na taxa de recombinação dos pares elétron/buraco formados. É possível que seja criada uma estrutura com regiões ricas em elétrons e outras ricas em buracos. As regiões de alta densidade eletrônica, rica em elétrons, são responsáveis pelas reações de redução, intermediando, por exemplo, a produção de gás hidrogênio e outras espécies oxidantes. As regiões com buracos possuem potencial de oxidação elevado, propiciando a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. Esses radicais possuem alto potencial de oxidação de uma grande quantidade de espécies orgânicas, devido à sua baixa seletividade.²⁰

A retirada do fotocatalisador do meio após as reações de degradação dos poluentes é um fator importante a ser considerado. A conjugação de compostos magnéticos a esses materiais nanoestruturados viabiliza a sua recuperação após o uso, devido à sua propriedade de atração por ímã, e, também pode resultar em uma sinergia na produção do par elétron-buraco, levando a uma maior eficiência destes.

As ferritas, como o CoFe_2O_4 , são materiais magnéticos com potencial aplicabilidade para atribuição de característica magnética a um sistema, considerando que,

devido à sua alta coercividade, possuem magnetização “permanente”. O fator denominado coercividade (Hc) é dado pela intensidade do campo necessário para zerar o magnetismo do material após o mesmo ter sido levado à saturação. Algumas ferritas também apresentam elevada atividade catalítica em reações de decomposição de compostos orgânicos, além da alta reciclabilidade, o que torna viável a sua aplicação no tratamento de resíduos industriais e domésticos.²¹⁻²³

Além do acoplamento de materiais, outro fator importante que interfere nas propriedades apresentadas pelos materiais refere-se ao método de síntese pelo qual são obtidos. Diversas rotas sintéticas para obtenção de materiais cerâmicos semicondutores já foram propostas, a fim de promover melhorias dessas propriedades, bem como buscar métodos cada vez mais simples, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis, com menor demanda energética e geração de resíduos.²⁴

Os materiais estudados nesse trabalho foram sintetizados pelo método de coprecipitação (CP), em temperatura ambiente, o qual possibilita a obtenção de pós com elevado grau de homogeneidade química e estrutural, aliado a um menor consumo energético e baixo custo.²⁵ Também utilizou-se o método de coprecipitação seguido do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPHAM), onde os materiais precipitados foram tratados a 130 °C sob pressão, menor que 3 atm e tempo controlado. A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento rápido do sistema, diminuindo o tempo de síntese, quando comparada a outros métodos como o hidrotérmico convencional, precursores poliméricos, combustão, entre outros. Também contribui para a regulação da taxa de nucleação e crescimento, o que proporciona um melhor controle e uniformidade do tamanho e morfologia das partículas, além de reduzir os níveis de agregação.^{26,27} O tipo de síntese empregada tem influência direta na estrutura e nas propriedades apresentadas pelos materiais semicondutores, alvos desse estudo.

Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência desses dois métodos de síntese na obtenção do BiVO_4 ,

CoFe_2O_4 e combinações desses materiais para a possível formação de heteroestruturas. Para isso, investigou-se a relação entre o tipo de síntese empregada e o efeito do acoplamento entre os semicondutores na estrutura dos materiais obtidos, por meio dos métodos de caracterização estrutural, bem como da propriedade fotocatalítica dos mesmos, frente à sua aplicação na degradação dos corantes Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RB), via fotocatalise heterogênea.

EXPERIMENTAL

Síntese da Ferrita de Cobalto CoFe_2O_4

Utilizou-se o nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich) e o nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich). Os nitratos de ferro e cobalto foram dissolvidos separadamente em água destilada sob constante agitação, obtendo-se soluções a 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, as soluções foram misturadas e gotejadas, com auxílio de um funil de adição, em um béquer, sob agitação, contendo uma solução 3,0 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH – Merck, P.A.), a 70 °C. A interação entre os cátions metálicos no meio básico resultou na formação dos precipitados e o sistema foi mantido sob agitação a 70 °C por 1 h. Metade do material obtido foi submetido a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (THAM) a 130 °C durante 30 min. Por fim, todo o material foi lavado com água destilada até pH neutro e levado à estufa para secagem a 80 °C, durante 24 h. Os cálculos estequiométricos para a realização da reação de síntese foram feitos para obtenção de 2,0 g de ferrita.

Síntese do Vanadato de Bismuto BiVO_4

Os reagentes nitrato de bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich), dissolvido em ácido nítrico HNO_3 (solução 2 M) (Synth P.A.), e pentóxido de vanádio V_2O_5 (99% pureza, Aldrich), dissolvido em hidróxido de amônio NH_4OH (solução aquosa 1:1), foram misturados sob constante agitação, em temperatura ambiente, levando à reação de coprecipitação e resultando na formação de um precipitado de BiVO_4 . Adicionou-se HNO_3 até obtenção de pH = 1. Metade do material

obtido foi submetido ao THAM, a 130 °C /30 min a outra metade foi lavada e seca. A síntese utilizando o THAM foi repetida aumentando o tempo para 60 min. Todas as amostras oriundas destas etapas foram lavadas com água destilada até pH neutro e levadas à estufa para secagem a 80 °C durante 24 h. Os cálculos estequiométricos para a realização das reações de síntese foram feitos para obtenção de 2,0 g de BiVO_4 .

Síntese das Heteroestruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Inicialmente, 0,5 g de BiVO_4 sintetizado foi suspenso, separadamente, em água destilada, utilizando o ultrassom de ponteira por 5 min. Foram preparadas soluções 0,1 mol L^{-1} contendo os cátions Fe^{3+} e Co^{2+} . As reações químicas para obtenção dos precipitados mencionados foram executadas de duas maneiras diferentes, conforme ilustrado na Figura 1.

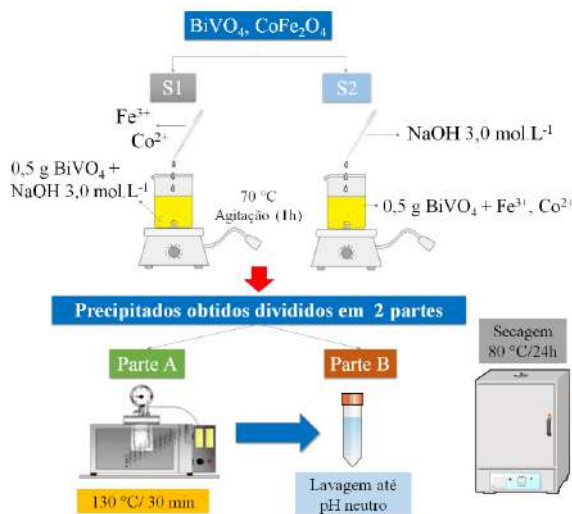


Figura 1. Representação esquemática do processo de síntese das heteroestruturas contendo BiVO_4 e CoFe_2O_4 .

Na primeira síntese (S1), a suspensão contendo BiVO_4 foi adicionada à uma solução de NaOH 3,0 mol. L^{-1} , e, nessa mistura, a solução contendo os cátions metálicos Fe^{3+} e Co^{2+} foi gotejada lentamente, observando-se a formação do precipitado marrom. A reação aconteceu a 70°C e sob constante agitação. Essas condições foram

mantidas durante 1h após a adição de todos os reagentes. Na segunda síntese (S2), a suspensão contendo BiVO_4 foi adicionada à solução contendo Fe^{3+} e Co^{2+} . A solução de NaOH 3,0 mol. L^{-1} foi gotejada na mistura, observando-se a formação do precipitado marrom. A reação foi feita a 70°C e sob constante agitação. Essas condições foram mantidas durante 1h após a adição de todos os reagentes. Metade do precipitado obtido em cada síntese foi submetido ao THAM a 130 °C/ 30 min. Todo o material foi lavado com água deionizada até pH neutro, sendo levado, em seguida, à estufa para secagem a 80 °C por 24 h. Os cálculos estequiométricos para determinação das quantidades de reagentes utilizados nas reações foram realizados baseados em uma proporção molar de 1:1.

Caracterização dos Materiais

A verificação das fases foi realizada por meio de um difratômetro de raios X (DRX) da marca SHIMADZU, modelo XRD-6100. As amostras, na forma de pó, foram colocadas em um porta amostra de vidro e analisadas com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi feita de 10° a 80°, em rotina lenta com passo de 0,5 °/min, à temperatura ambiente. Os padrões do arquivo na ficha cristalográfica ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) foram utilizados para fins de comparação dos difratogramas obtidos.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível realizar o cálculo da largura à meia altura (FWHM) em relação ao pico 100% e aplicar na equação de Scherrer (Equação 1), para o cálculo do tamanho médio do cristalito:

$$\text{Tamanho de Cristalino } (D_{hkl}) = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde D é o diâmetro das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (para esfera = 0,9); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética; θ é o ângulo de difração; β (2θ) é a largura à meia altura do pico de difração.

A morfologia, tamanhos dos cristais, orientação das fases e distâncias interplanares referentes aos

planos cristalinos foram observados por intermédio das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX). As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio da marca *Shimadzu Scientific Instruments*, modelo SSX-550 *Superscan*, operando sob sistema de resfriamento por nitrogênio líquido (N₂). As imagens de MET foram analisadas mediante o uso de um microscópio eletrônico de transmissão, da marca JEOL, modelo JEM- 2100, equipado com EDX (espectrômetro de raios X de energia dispersiva), *Thermo Scientific*. As amostras foram analisadas com radiação na região do infravermelho (IV), com auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante, em um espectrômetro *Perkin Elmer* modelo *FT-IR Frontier Single Range – MIR*, na região de 4000 a 250 cm⁻¹. Espectroscopias de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro modelo *LabRAM HR Evolution – HORIBA*. As imagens obtidas pelos equipamentos de microscopia foram analisadas utilizando o programa ImageJ.

Desempenho Fotocatalítico

As reações de fotocátalise foram realizadas em um fotorreator, onde as soluções aquosas foram testadas sob iluminação proveniente de uma lâmpada de vapor metálico, de 400 W de potência, da marca EMPALUX, modelo MT24015, com luz na região do espectro visível, contendo o bulbo de vidro para bloqueio da radiação UV. O fotorreator consiste em um bquer encamisado sobre um agitador magnético, conectado a um trocador de calor, por onde passa o fluxo contínuo de água para arrefecimento do sistema, mantendo o meio reacional em temperatura constante de aproximadamente 25 °C. As variações da intensidade máxima das bandas de absorção da solução sobrenadante foram monitoradas no espectrofotômetro UV-Vis AJMICRONAL (AJX-1000) e a porcentagem de descoloração foi calculada usando a Equação 2.

$$\% \text{ Descoloração} = 100 - (A_f \times 100)/A_i \quad (2)$$

Onde: Af corresponde ao último valor da absorbância da reação fotocatalítica; Ai corresponde ao valor da absorbância da primeira amostra coletada.

Em todos os experimentos, 30 mg das amostras do semicondutor foram suspensas em água e dispersas durante 5 min, com o auxílio de um ultrassom de ponteira, a fim de obter uma suspensão homogeneamente dispersa. Adicionou-se a solução do corante orgânico (AM, RB), até volume de 300 mL, com uma concentração pré-estabelecida de 10⁻⁵ mol L⁻¹. A mistura foi submetida à agitação vigorosa por 5 min, para homogeneização. Uma amostra controle (antes da fotoativação) de 5,0 mL foi coletada, centrifugada em um tubo FALCON a 3000 rpm durante 5 min para a sedimentação de todos os cristais em suspensão e magnetizada com imã de neodímio, antes de ser realizada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Em seguida a suspensão foi transferida para o bquer de vidro com trocador de calor. Antes da iluminação, a suspensão composta por corante e semicondutor foi armazenada em atmosfera escura para permitir o equilíbrio adsorção-desorção. Depois de 15 min no escuro, sob agitação, 5 mL desta suspensão não iluminada foram coletados e o catalisador recuperado por centrifugação a 3000 rpm durante 5 min e magnetização. Em seguida foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda específico do corante utilizado no ensaio, sendo 665 nm para AM e 554 nm para RB. Após o início da iluminação, foram realizadas as coletas das amostras em intervalos de 15 em 15 min, até um tempo total de 120 min.

Resultados e Discussão

A análises por DRX foram realizadas para identificação da estrutura cristalina, pureza de fase e cristalinidade dos materiais. Os padrões de DRX para a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) obtida por CP e CPTHAM, apresentaram os picos de difração referentes à fase espinélio cúbico, com grupo espacial *P4132* e *FD-3m*, respectivamente. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD 00-003-0864, confirmando a formação da ferrita pura, conforme a Figura 2 (a).

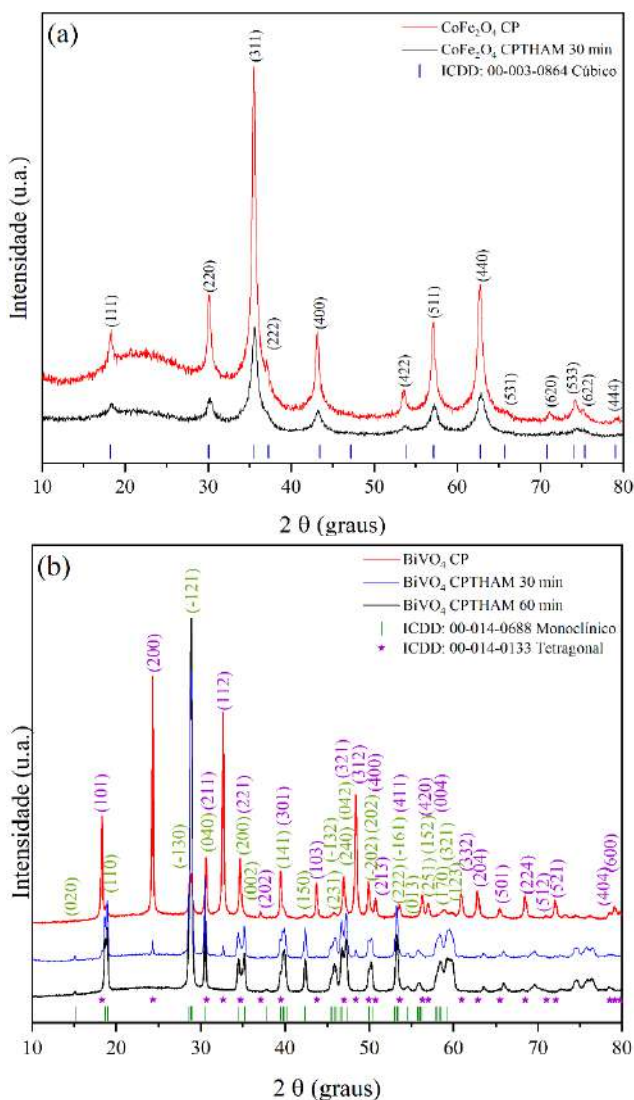


Figura 2. Difratomogramas das amostras de CoFe₂O₄ (a) e BiVO₄ (b) sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C por 30 min; 60 min.

Os picos observados são bem definidos, indicando a cristalinidade da amostra obtida pelo método CP. Não foram observadas diferenças significativas no difratograma obtido para a amostra submetida ao tratamento hidrotérmico, o que indica que a estrutura

cristalina do CoFe₂O₄ pode ser obtida com temperaturas mais baixas (nesse caso, menor que 70 °C), via CP, o que viabiliza menor gasto energético e tempo nessa síntese.

A amostra de BiVO₄, sintetizada via CP, apresentou picos referentes à estrutura do tipo tetragonal zircônia (tz), com grupo espacial *I41/amd*, de acordo com o ICDD 00-014-0133, como pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 2 (b). Quando submetida ao THAM a 130 °C por 30 min, ocorreu o processo de conversão de fases, sendo identificados ainda, alguns picos de baixa intensidade da fase tz, e presença da fase monoclinica scheelita (ms), grupo espacial *I2/a* (15), de acordo com o ICDD 00-014-0688. Ao aumentar o tempo de THAM para 60 min, observou-se a completa conversão de fases, com o desaparecimento de todos os picos da tz, uma vez que os picos apresentados no difratograma demonstraram uma única fase para esse material, referente à estrutura ms.

Os difratogramas presentes na Figura 3 evidenciam os picos de difração dos materiais obtidos na síntese dos óxidos associados BiVO₄ e CoFe₂O₄. As difrações de raios X das amostras obtidas na S1 (a) e na S2 (b) mostram que a ordem em que a base é adicionada na reação de coprecipitação, tem influência na fase resultante, já que foram verificadas diferenças significativas nos picos de difração.

Os materiais sintetizados na S1 (a), via CP e CPTHAM apresentaram um padrão de difração no qual observou-se alguns dos picos intrínsecos ao BiVO₄ (ms e tz) e a CoFe₂O₄ espinélio cúbico, porém, com a presença de picos adicionais importantes. A amostra oriunda da S2 (b) por CP apresentou picos intrínsecos ao BiVO₄ (ms e tz) e ao CoFe₂O₄ espinélio cúbico, o que poderia indicar a possível formação da estrutura cristalina do composto heteroestruturado BiVO₄/CoFe₂O₄. O processamento hidrotérmico da amostra S2 gerou o desaparecimento de alguns picos e surgimento de outros.

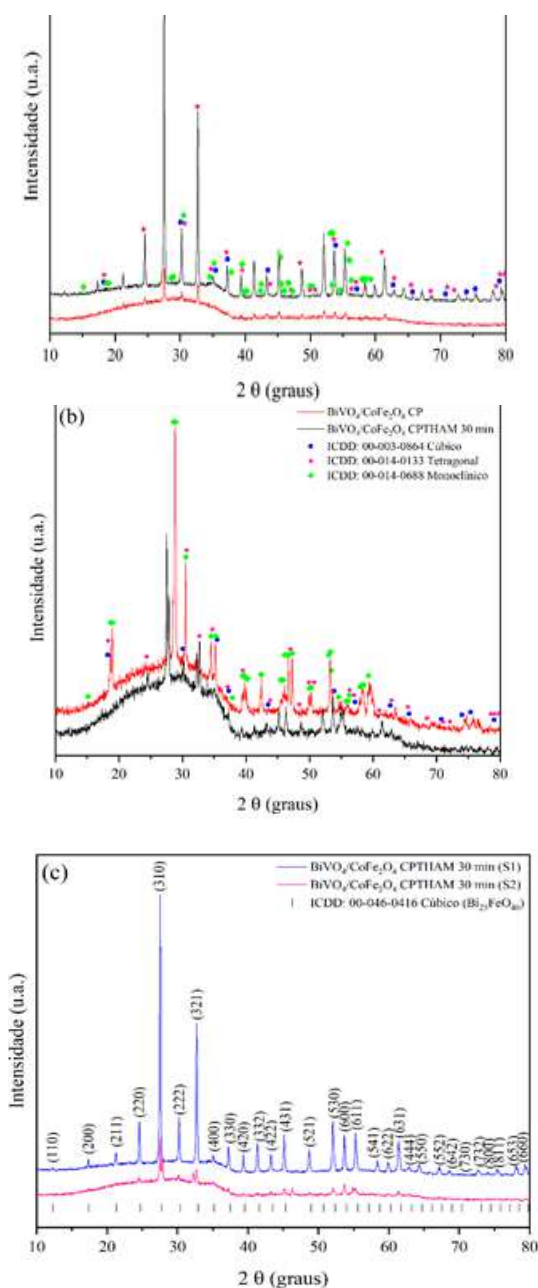


Figura 3. Difratomogramas das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 obtidas por CP e CPTHAM (130 °C por 30 min) nas sínteses 1 (a) e 2 (b); (c) comparação dos difratogramas das amostras oriundas da S1 e S2 por CPTHAM.

Ao analisar detalhadamente os difratogramas das amostras da S1 e S2 obtidas por CPTHAM na Figura 3 (c), identificou-se os picos adicionais, indexados de acordo com a ficha padrão ICDD 00-046-0416. Desse modo, evidenciou-se a formação da fase silenita do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFeO), espinelio cúbico, grupo espacial I23 (197). Observa-se que o tratamento hidrotérmico teve influência significativa na formação da fase, promovendo uma maior organização estrutural, representada pelo aumento na intensidade e quantidade dos picos de difração.

A formação dos precipitados é um processo cinético, sendo assim, o controle da velocidade de formação e de outras condições, em certa extensão, permite conduzir a precipitação de maneira que se consiga a fase sólida desejada com as melhores características físicas possíveis. Desse modo, a adição da base aos poucos na síntese (S2) por CP, fornece uma concentração de moléculas diferente de quando uma pequena quantidade dos íons metálicos (S1) é adicionada em uma grande quantidade da solução alcalina, o que interfere na taxa de colisão das moléculas de reagentes e, consequentemente, na formação dos produtos da reação.

Os valores obtidos pelo emprego da equação de Scherrer (1) no cálculo do tamanho dos cristalitos (D) estão dispostos na Tabela 1, juntamente com os valores de FWHM. Para todas as amostras, o pico 100% foi utilizado como base para os cálculos. Não foi possível realizar o cálculo do tamanho do cristalito para as amostras de BiVO_4 (CP), $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1 – CP e CPTHAM), uma vez que os picos analisados nos difratogramas dessas amostras eram muito estreitos e com valores de FWHM menores que do padrão de silício.

Os métodos de síntese empregados possibilitaram a obtenção de cristalitos em escala nanométrica. As amostras de CoFe_2O_4 e BiVO_4 apresentaram um pequeno aumento nos valores de FWHM do pico após o tratamento hidrotérmico por 30 min, o que indica uma diminuição no tamanho dos cristalitos, conforme apresentado na Tabela 1. Pode ter ocorrido a dissolução dos cristais quando a amostra foi submetida ao processamento hidrotérmico, resultando no alargamento dos picos e diminuição da cristalinidade. Os cristalitos de BiVO_4 obtidos por CPTHAM por 60 min apresentaram uma sutil diminuição do FWHM e um pequeno aumento no tamanho. O tratamento hidrotérmico promoveu uma maior cristalinidade na amostra, já que a energia emitida pelo equipamento viabiliza a organização dos átomos.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito (D) utilizando equação de Scherrer para amostras obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM /30 min.

Amostra	FWHM - CP	D - CP (nm)	FWHM - CPTHAM
CoFe_2O_4	0,654	13,3	0,801
BiVO_4	0,164	-	0,290
			0284*
$\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1)	0,169	-	0,163
$\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S2)	0,278	40,1	0,205

Os valores de FWHM para todas as amostras acopladas $\text{BiVO}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP foram maiores que os valores observados para as amostras sintetizadas por CPTHAM, devido ao aumento da cristalinidade promovido pela energia fornecida pelo micro-ondas no processo de síntese, que contribui para uma nucleação do material de forma homogênea e favorece o crescimento da partícula.

No geral, o tamanho médio dos cristalitos dessas amostras é maior que os tamanhos verificados para as amostras de BiVO_4 e CoFe_2O_4 puros. Nos casos em

que houve indícios de formação de heteroestrutura evidenciados pelos difratogramas, os cristalitos maiores se devem à formação das partículas de ferrita na superfície do BiVO_4 que foi suspenso na solução.

Imagens de MEV das amostras de CoFe_2O_4 , BiVO_4 e associações entre esses óxidos, estão representadas na Figura 4, onde é possível observar a distribuição das partículas e sua morfologia. As amostras de CoFe_2O_4 (a, b) apresentam grãos disformes, com aglomerados de nanopartículas, resultando em uma superfície irregular. Corroborando com os resultados do cálculo de D, é possível observar que após o tratamento hidrotérmico os agregados CoFe_2O_4 diminuíram, o que pode ter acontecido por uma separação das partículas após receberem a energia proveniente da radiação micro-ondas.

A amostra de BiVO_4 CP (c) apresenta partículas com morfologia arredondada e levemente alongada, com heterogênea distribuição do tamanho de partículas. Dentro dessa distribuição de tamanho de partículas, as maiores estão numa escala aproximada de 3,0 μm , um maior quantitativo de partículas na escala de 1,5 μm , sendo observado também partículas em uma escala de 0,2 μm .

Na Figura 4 (d) observa-se que após 30 min de THAM ocorreu a formação de agregados resultantes da fusão das partículas, as quais estão em escala nanométrica. No entanto, não foi possível calcular o tamanho dessas partículas pela dificuldade em diferenciá-las na imagem. Ainda desta figura, observa-se a formação de sólidos cristalinos com formas geométricas bem definidas que podem ser representantes de uma segunda fase. Este resultado corrobora com os dados da DRX que apresenta para esta amostra fases tz e ms. Após 60 min de THAM (e) tem-se que o aumento do tempo de exposição às micro-ondas define a interação entre as partículas na formação de sólidos cristalinos com formas geométricas, sendo estes sólidos na escala micrométrica. O processamento hidrotérmico modificou completamente a morfologia do BiVO_4 , resultando em uma tendência de formação de superfícies facetadas, com formato regular, devido ao aumento da cristalinidade.

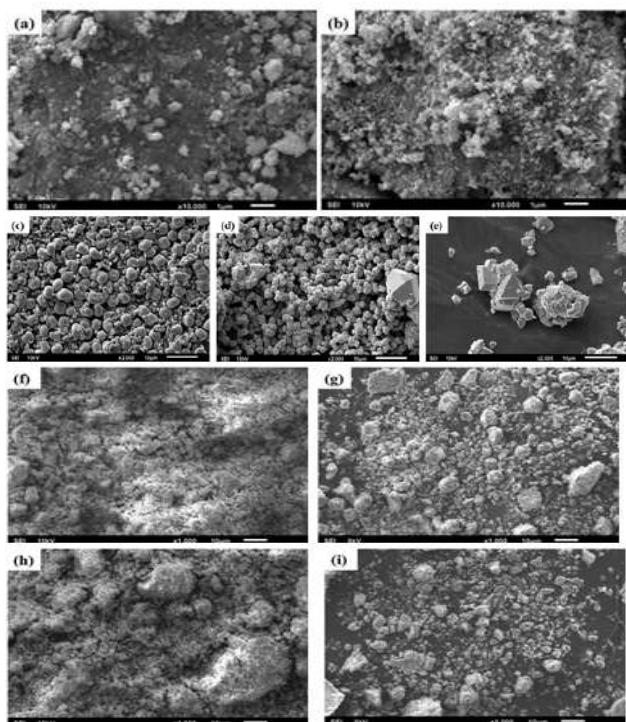


Figura 4. Imagens obtidas por MEV dos materiais obtidos por CP e CPTHAM, respectivamente: CoFe_2O_4 (a, b); BiVO_4 (c, d, e); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 (f, g); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (h, i).

Nas amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sintetizadas via S1 e S2, observou-se a aglomeração de partículas após o THAM, formando agregados, conforme imagens (f, g) e (h, i). Partículas menores que $1,0 \mu\text{m}$ oriundas da CP ao serem submetidas ao THAM formaram agregados com tamanho variando entre $2,0$ e $10,0 \mu\text{m}$, aproximadamente, com distribuição heterogênea. Assim, uma mudança significativa na morfologia dessas partículas ocorreu pela influência do tratamento hidrotérmal.

A síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas promove interações entre a radiação de micro-ondas e as moléculas dielétricas, formando dipolos orientados em função da aplicação do campo elétrico alternado e a oscilação do campo magnético, provocado pelo equipamento. Assim, é gerado um acúmulo de energia nessas moléculas, sendo dissipada na forma de calor por fricções moleculares, resultando em

uma distribuição uniforme de calor em todo o sistema. Também pode ocorrer um aumento na taxa de difusão e uma diminuição da energia de ativação pela polarização, por temperaturas elevadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais.²⁸

Os planos de difração das amostras sintetizadas, identificados pelos resultados de DRX, foram confirmados pela técnica de MET. Do tratamento das imagens de MET, Figura 5, foram calculadas as distâncias interplanares, $d = 0,25 \text{ nm}$, relativa ao plano cristalográfico (311) para as amostras de CoFe_2O_4 obtidas por CP e CPTHAM (a, b). O plano cristalino (211) equivalente à fase *tz* do BiVO_4 foi identificado na amostra obtida por CP (e), com distância interplanar $d = 0,29 \text{ nm}$. Da amostra preparada a partir de CPTHAM/30 min (g), tem-se os planos (112) e (200) da fase *tz*, com $d = 0,27$ e $0,36 \text{ nm}$, respectivamente. Além destes dois planos identificados, também foi verificada uma distância interplanar de $d = 0,29 \text{ nm}$ que pode ser atribuída aos planos (211) da fase *tz* ou (040) da *ms*. Para a amostra submetida à 60 min de THAM (h), observou-se o plano (-130) intrínseco da fase *ms* do BiVO_4 , com $d = 0,31 \text{ nm}$. As distâncias interplanares observadas nas imagens de alta resolução foram comparadas aos valores de d observados nas fichas padrão ICDD, já identificadas nos difratogramas anteriormente discutidos.

As análises por dispersão de energia de raios X (EDX), na Figura 5, confirmaram a presença dos elementos químicos constituintes do CoFe_2O_4 sintetizado por CP (c), CPTHAM (d) e do BiVO_4 obtido por CP (f), CPTHAM 30 min (i) e CPTHAM 60 min (j), contribuindo para a confirmação da formação dessas estruturas. O pico do elemento cobre (Cu) observado, refere-se ao sinal do porta amostra utilizado nas análises.

Um nanoaglomerado formado por nanoesferas, referente à associação $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produto da S1 (CP), é observado em (k), todavia não foi possível visualizar os planos cristalinos. Os picos intensos atribuídos aos átomos Bi, Fe, O e Co são vistos no espectro de EDX dessas nanopartículas (l), além de alguns picos de vanádio de baixa intensidade. A presença desses elementos químicos corrobora com a formação de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, detectada via DRX e a presença do vanádio em baixa intensidade pode estar associada à presença de BiVO_4 que não foi convertido.

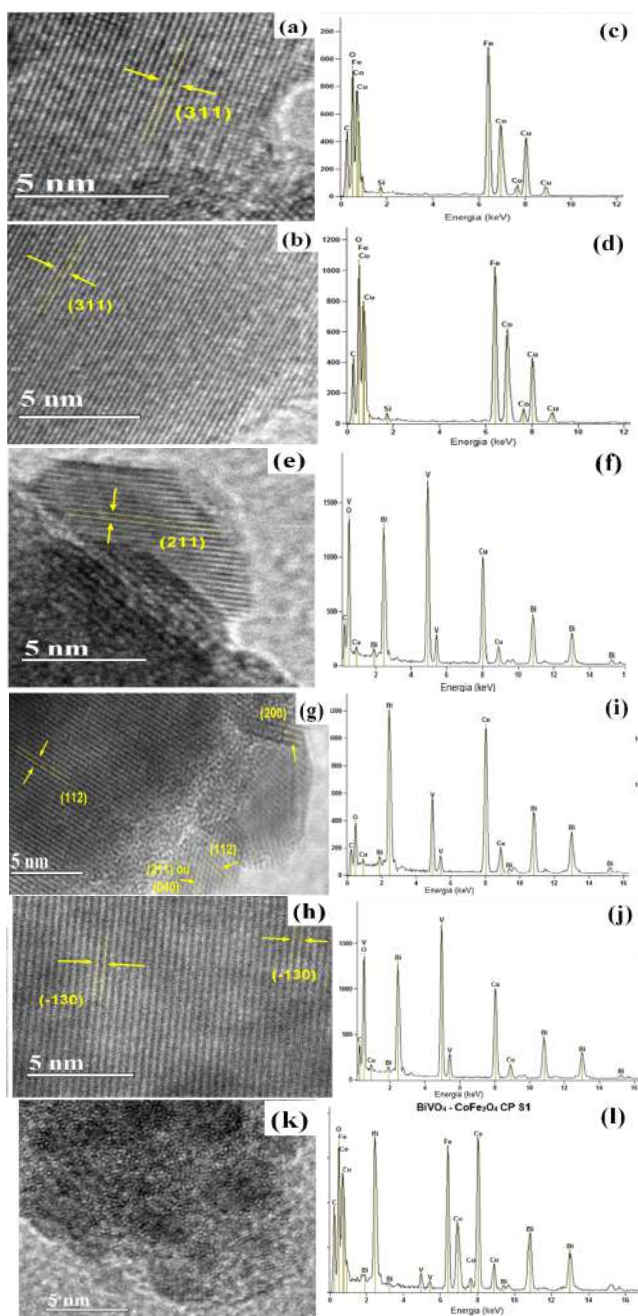


Figura 5. Imagens de MET e espectros de EDX para as amostras obtidas por CP e CPTHAM: CoFe_2O_4 (a-d); BiVO_4 (e-j); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ CP S1 (k, l).

A associação $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produto da S2 resultou em imagens de MET, Figura 6 (a), onde é possível verificar nanopartículas de CoFe_2O_4 (região 1) sobre a superfície de uma partícula de BiVO_4 (região 2), o que é confirmado nos espectros de EDX (c, d). Na região 1 da imagem (a) existe um aglomerado de nanopartículas contendo átomos de Fe, Bi, O e Co (c), revelando que parte dos átomos de Bi entraram na rede da ferrita. Na região 2 (a), observa-se uma superfície contínua e mais escura, composta majoritariamente por átomos de Bi e V (d), indicando ser uma partícula de BiVO_4 . Esse dado indica indícios de formação de uma heteroestrutura, sugerida a partir do difratograma obtido para esse material, entretanto a mistura dos óxidos foi evidenciada pelos espectros de Raman dessa amostra. Após o processamento hidrotermal observa-se os aglomerados de nanopartículas (b) com composição química que pode ser atribuída à silenita de bismuto (e).

Os resultados de espectroscopia na região do IV, na Figura 7 (a), obtidos para as estruturas férricas de cobalto sintetizadas por CP e CPTHAM, forneceram informações sobre a presença de grupos funcionais e natureza de ligações das substâncias. As bandas indicam vibrações de estiramento intrínsecas do metal-oxigênio dos sítios A e B, características da formação de ferrita do tipo espinélio para as amostras de CoFe_2O_4 . As vibrações abaixo de 900 cm^{-1} referem-se à interação dos íons metálicos com o oxigênio, comuns em compostos inorgânicos. Uma banda na região de 547 cm^{-1} indica a vibração dos átomos em sítios tetraédricos, o que pode estar associado ao modo de estiramento M-O (Co-O e Fe-O).¹¹ A banda abaixo de 400 cm^{-1} é referente ao estiramento M-O (Co-O, Fe-O) nas posições octaédricas.²⁹ A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores de comprimento de ligação mais curtos em tetraedros do que em octaedros.³⁰

Os espectros de IV do CoFe_2O_4 (a) apresentaram as mesmas bandas de absorção para as amostras sintetizadas por CP e CPTHAM. As diferenças observadas se referem a um leve deslocamento para a região de menor número de onda, para frequências mais baixas, após o THAM.

Este deslocamento pode ser atribuído às mudanças no comprimento das ligações M-O nos sítios tetraédricos e octaédricos.³¹

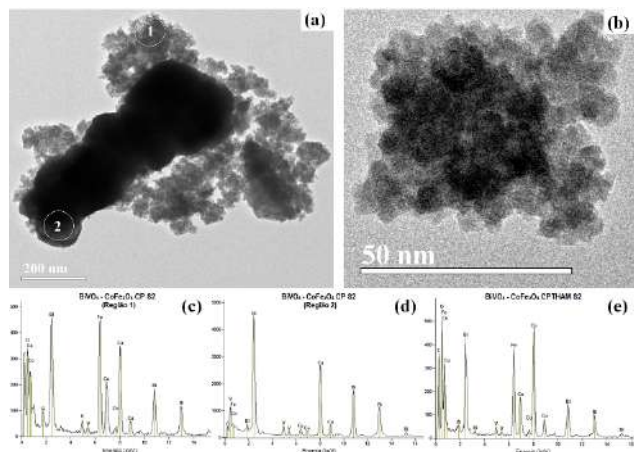


Figura 6. Imagens de alta resolução das estruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a) e CPTHAM (b) na S2. Espectros de EDX para $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 sintetizado via CP (c, d) e CPTHAM (e).

Os modos vibracionais apresentados pelas amostras nos espectros Raman, na Figura 7 (b), demonstram para CoFe_2O_4 modos vibracionais externos, encontrados abaixo de 206 cm^{-1} . Os picos em 300 , 480 e na região entre 620 – 680 cm^{-1} se referem à estrutura espinélio do CoFe_2O_4 . Na região entre 200 – 700 cm^{-1} , essa estrutura apresenta modos vibracionais descritos como Td e Oh. O modo Td-site corresponde às bandas de alta frequência entre 620 – 680 cm^{-1} , que são atribuídos à sub-rede tetraédrica. O modo Oh-site refere-se às bandas de baixa frequência, presentes em 300 – 480 cm^{-1} , relacionadas ao efeito da rede local no octaedro sub-rede.³²

O preparo de óxidos não amorfo através de reações diretas de CP em condições brandas, normalmente se limita a estruturas de elevada estabilidade termodinâmica, como é o caso dos óxidos com estrutura do tipo espinélio, compostos por fórmula geral AB_2O_4 (em que A é um cátion divalente e B um cátion trivalente). Essas estruturas normalmente são associadas a estabilidades estruturais muito altas.³³ Os hidróxidos formados são condensados durante etapas posteriores à precipitação, de modo que o tratamento térmico posterior dos materiais pode não ser necessário, como foi observado nos resultados obtidos para análise estrutural das amostras de CoFe_2O_4 obtidas.

Os espectros de infravermelho das amostras de BiVO_4 sintetizadas por CP e CPTHAM (30 min e 60 min) estão representados na Figura 7 (c). Na região entre 700 – 900 cm^{-1} , as bandas referem-se aos modos vibracionais assimétrico $\text{n}3 (\text{VO}_4)^{3-}$ e simétrico $\text{n}1 (\text{VO}_4)^{3-}$. As vibrações das ligações Bi-O são atribuídas à banda na região de 600 cm^{-1} . Uma fraca banda de absorção em 470 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional de flexão $\text{n}4$ do $(\text{VO}_4)^{3-}$, presente nas amostras que passaram por THAM. A banda que aparece na região de 1411 cm^{-1} no espectro da amostra obtida por CP, é derivada da ligação C-O de moléculas de CO_2 que podem ter sido absorvidas. A vibração de moléculas de H_2O absorvidas é observada em 1607 cm^{-1} .³⁴⁻³⁶

A identidade das fases cristalinas das amostras de BiVO_4 foi confirmada pelo estudo Raman. Por meio dos espectros de espalhamento Raman, na Figura 7 (d), referente às amostras sintetizadas por CP e CPTHAM, foi possível observar bandas vibracionais típicas a 128 cm^{-1} e 211 cm^{-1} , relacionadas aos modos externos. Em 325 cm^{-1} e 365 cm^{-1} , bandas de flexão simétrica do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ para as fases tz e ms.³⁷ O modo Raman dominante é encontrado em 827 cm^{-1} , para as amostras tratadas a 130°C , correspondendo a um estiramento simétrico da ligação V-O. Essa banda é deslocada para 820 cm^{-1} para a amostra obtida a temperatura ambiente, significando uma leve distorção no comprimento da ligação associado ao aquecimento hidrotérmico.³⁸

Para a amostra preparada por CP é possível observar um ombro na banda do modo Raman dominante, na região de 850 cm^{-1} e uma banda de baixa intensidade em 245 cm^{-1} . Esses picos concordam com o modo de alongamento V-O simétrico (simetria Ag) e modo de alongamento Bi-O, respectivamente, específicos de estruturas do tipo tz. Essas bandas desapareceram dos espectros das amostras após o THAM. Além disso, as bandas em 325 cm^{-1} e 365 cm^{-1} , características de estruturas ms, estão melhor definidas nas amostras após o THAM. Uma banda com baixa intensidade na região de 709 cm^{-1} é observada somente nos espectros das amostras tratadas hidrotérmicamente. Essa banda pode ser atribuída ao modo de alongamento V-O assimétrico (Bg) da fase ms.³⁹ Esses resultados confirmam que a amostra sintetizada por CP possui fase tz, enquanto os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico a 130°C , posterior à CP, por 30 e 60 min, possuem a fase ms, concordando com os resultados de DRX.

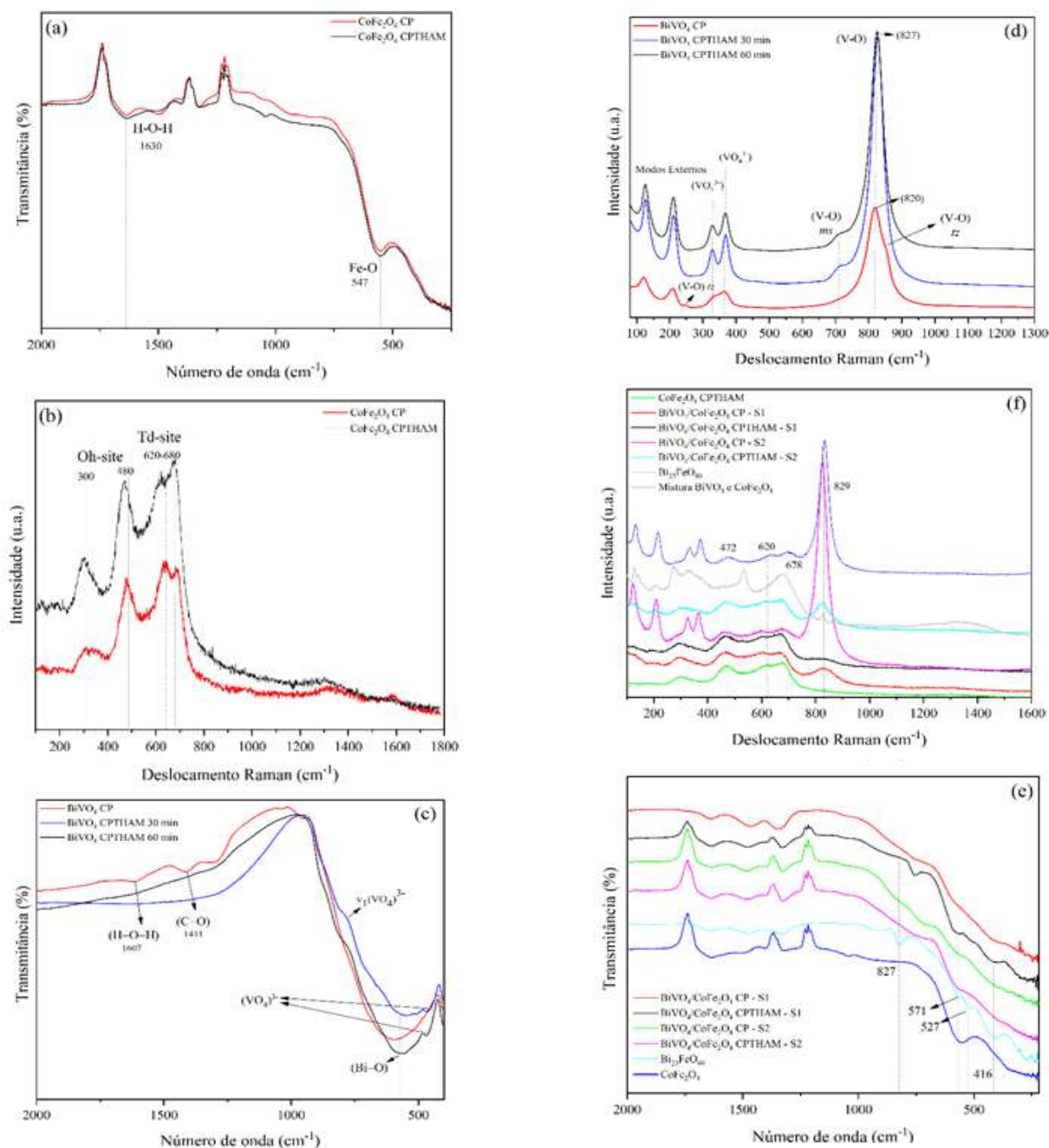


Figura 7. Espectros, dos materiais obtidos por CP e CPTHAM, de absorção no IV e de espalhamento Raman, respectivamente: CoFe_2O_4 (a, b); BiVO_4 (c, d); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1, $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (e, f).

De acordo com as bandas de absorção na região do IV observadas para as amostras acopladas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, observa-se na Figura 7 (e) que o material obtido por CP na S1 apresentou um perfil de bandas de absorção que se assemelha ao espectro da estrutura do tipo silenita, porém com ausência das bandas características dessa estrutura presentes na região entre 416 cm^{-1} e 827 cm^{-1} . Isso pode significar indícios da formação da estrutura silenita no material coprecipitado, que só foi completamente formada após o THAM, o que está de acordo com os difratogramas analisados anteriormente. Ao observar o espectro de espalhamento Raman dessa amostra, na Figura 7 (f), são observadas bandas características do CoFe_2O_4 na região entre $470\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ e uma banda referente ao modo Raman dominante do BiVO_4 (região de 820 cm^{-1} a 830 cm^{-1} : V-O). Ao passar pelo tratamento hidrotérmico essa amostra (CPHAM S1) demonstra um perfil de espectros de absorção no IV e espalhamento Raman semelhante ao do CoFe_2O_4 puro, porém com o aparecimento de bandas entre 416 cm^{-1} e 827 cm^{-1} , na região do IV, atribuídas à estrutura silenita, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, confirmando a formação desse material.⁴⁰

O material $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtido por CP na S2 apresentou bandas de absorção na região do IV iguais à do CoFe_2O_4 puro, porém com ausência da banda em 547 cm^{-1} . O espectro de espalhamento Raman indicou que a heteroestrutura não foi formada, tratando-se da mistura entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 . Os modos vibracionais de espalhamento Raman são iguais aos apresentados em um experimento onde foi feita a leitura de uma mistura física dos pós de BiVO_4 e CoFe_2O_4 . Ao passar pelo processamento hidrotérmico, o material apresentou bandas no espectro Raman características de uma heteroestrutura, já que foram evidenciados picos referentes ao CoFe_2O_4 e BiVO_4 , porém com perfil diferente da mistura física, o que pode estar relacionado à interação entre os átomos da superfície desses materiais.

A partir da comparação dos resultados de caracterização estrutural dos materiais gerados pelo acoplamento entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 , observou-se que a ordem de adição da base durante os processos de síntese resultou em produtos diferentes. Por meio da S1, a estrutura do tipo silenita começou a ser formada via CP, tendo ainda resquícios do BiVO_4 , dando origem à monofase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

após passar pelo tratamento hidrotérmico. O produto da CP na reação da S2 foi a mistura de CoFe_2O_4 e BiVO_4 , que se rearranjaram sob o efeito da irradiação de micro-ondas para formar $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Na S2, no entanto, a energia fornecida não foi suficiente para converter todos os precursores e formar a silenita monofásica.

Os semicondutores, alvos desse estudo, apresentaram características estruturais e morfológicas diversificadas, alguns dependentes do tipo de síntese pelo qual foram obtidos, conforme foi evidenciado nos resultados. Sendo assim, foi possível analisar a influência dessas características no comportamento desses materiais frente às reações de fotocatalise heterogênea a que foram submetidos.

Conforme pode ser observado na Figura 8(a), a dependência da fotoativação do fotocatalisador é demonstrada já que, ao final de 120 min de reação, ao desligar a fonte de luz, a concentração da solução de corante permanece aproximadamente constante. A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência de cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação destas. As cargas fotogeradas são extremamente instáveis, e, CoFe_2O_4 no estado puro mostra alta taxa de recombinação de elétrons e buracos, o que afeta a atividade fotocatalítica.⁴¹ Quando um par de cargas elétron-buraco (e^-/h^+) é recombinado, estes não participam mais do processo de degradação, causando a diminuição na eficiência do processo.

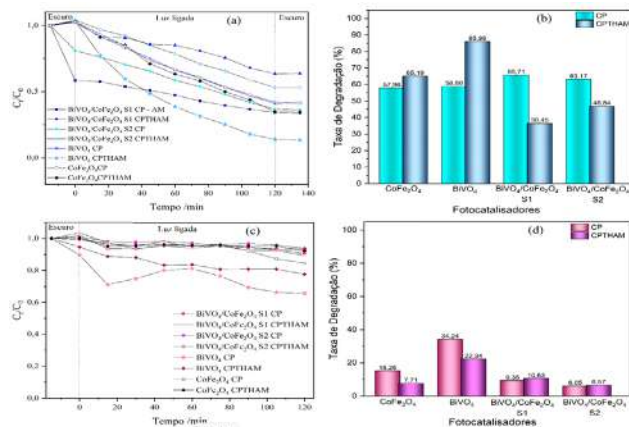


Figura 8. Degradação fotocatalítica (a, c) e taxa de degradação (b, d) dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RB), na presença dos fotocatalisadores CoFe_2O_4 , BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1 e S2), obtidos por CP e CPTHAM.

A taxa de degradação observada para o corante AM na presença de CoFe_2O_4 (57,96% e 65,19%), é mais elevada em relação à eficiência de degradação de RB (15,25% e 7,71%), de acordo com a Figura 8 (a) e (b), respectivamente. Ambos são corantes catiônicos, porém a estrutura química do AM possui menor complexidade do que a RB, com três anéis aromáticos condensados, sem a presença de ramificações contendo outros anéis, o que pode justificar a alta fotossensibilidade do substrato em estudo.

As reações de fotocatalise utilizando o semicondutor BiVO_4 também apresentaram maior taxa de degradação para o corante AM. Observou-se 58,86% de descoloração empregando o material preparado por CP e 85,98% com o óxido obtido por CPTHAM. O semicondutor obtido por CPTHAM apresenta estrutura sheelita do tipo monoclinica, que possui atividade fotocatalítica superior devido ao seu bandgap relativamente baixo (2,4 eV) em comparação com uma fase tetragonal (2,9 eV), o que requer menor energia para excitação dos elétrons.⁴²

Uma maior eficiência de degradação do corante RB, empregando o fotocatalisador CoFe_2O_4 e o BiVO_4 , foi observada para os materiais sintetizados via CP (Figura 8 c, d), enquanto os semicondutores que passaram pelo THAM apresentaram maior desempenho na degradação do AM.

Ao serem aplicadas nas reações de fotocatalise, as estruturas resultantes do acoplamento entre CoFe_2O_4 e BiVO_4 , por CP e CPTHAM (S1 e S2) apresentaram atividade fotocatalítica, porém observou-se que os métodos de síntese empregados influenciaram na obtenção de diferentes valores da eficiência de degradação em relação à taxa observada nas reações utilizando os óxidos puros. Como pode ser observado na Figura 8 (b e d), as reações aplicando as estruturas preparadas via CP, tanto na S1 quanto na S2, apresentaram maior eficiência de degradação do AM (S1: 65,71% e S2: 63,17%), do que nas reações na presença do CoFe_2O_4 e BiVO_4 puros (57,96% e 58,86%). As análises estruturais das amostras obtidas via CP, na S1 e S2 evidenciaram a mistura de fases ms e tz do BiVO_4 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, o que pode justificar a melhor taxa na degradação, já que estudos mostram que esse

material heterofásico tem maior atividade fotocatalítica devido à melhor eficiência na separação entre os elétrons e buracos.⁴³

Contudo, ocorreu uma grande queda na eficiência de degradação desse corante ao aplicar as estruturas acopladas obtidas por CPTHAM (S1: 36,45% e S2: 46,84%). Ambos identificados como estruturas do tipo silenita, o material obtido pela S2 apresentou menor grau de cristalinidade e maior taxa de degradação do AM do que o material obtido pela S1. Isso pode indicar que a maior cristalinidade dessa estrutura pode resultar em uma maior taxa de recombinação dos pares elétron/buraco, o que é reafirmado pelo menor valor de energia de gap. O maior grau de organização estrutural resulta na ausência de estados intermediários entre a BV e a BC, assim, a recombinação do par elétron/buraco ocorre com maior facilidade e a atividade fotocatalítica do material diminui. Além disso, as amostras preparadas por CPTHAM possuem cristalitos maiores, o que resulta em uma menor área superficial em comparação ao material sintetizado via CP, podendo provocar uma diminuição na atividade fotocatalítica.

Os resultados das reações de fotocatalise de RB indicam que os materiais obtidos na S1 e S2 não são catalisadores eficientes para a degradação desse corante. O material obtido via S1 obteve maior desempenho (CP – 9,35%; CPTHAM – 10,63%) do que aqueles sintetizados via S2 (CP – 6,05%; CPTHAM – 6,57%), sendo o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ monofásico o fotocatalisador com a maior eficiência observada nesses testes realizados (10,63%). Outros compostos poluentes como agrotóxicos, antibióticos, entre outros, podem ser testados para avaliação do potencial de fotocatalise dos materiais sintetizados nesse trabalho nas reações de degradação.

Conclusão

Nesta pesquisa foi demonstrada a síntese do CoFe_2O_4 , BiVO_4 e associações entre esses óxidos por meio dos métodos da CP e CPTHAM. Análises de DRX, espectroscopia na região do IV e espalhamento Raman confirmaram a obtenção de estruturas cristalinas dos materiais, enquanto a morfologia, planos cristalinos e

composição química das partículas foram observados por MEV e MET e EDX. CoFe_2O_4 com estrutura do tipo espinélio cúbico foi o produto da CP, sem a necessidade de tratamento térmico posterior. A relação do tratamento térmico com o tipo de estrutura apresentada pelo BiVO_4 foi observada, sendo que a fase tz foi obtida por CP e ms via CPTHAM a 130 °C/ 60min. O acoplamento entre esses óxidos resultou em um material com estrutura do tipo silenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), o qual foi obtido em sua forma monofásica após o processamento hidrotérmico do coprecipitado. As estruturas provenientes do acoplamento entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 , via CP, mostraram melhor desempenho em sua atividade fotocatalítica na reação de degradação do corante AM (65,71 e 63,17%) do que os óxidos isolados, com exceção do BiVO_4 ms que mostrou maior eficiência na fotodegradação (85,98%). Os produtos das associações obtidas por CPTHAM apresentaram menor eficiência na degradação do AM, o que indica que os materiais com mistura de fases e menor cristalinidade possuem menor taxa de recombinação dos pares elétron/buraco. Nas reações de degradação do corante RB não foram observadas taxas de degradação eficientes utilizando os materiais resultantes do acoplamento, sendo a taxa mais alta referente ao $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ monofásico. Sendo assim, foi possível verificar a influência do tipo de síntese na estrutura dos materiais obtidos, bem como os efeitos resultantes da associação entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 na propriedade fotocatalítica dos mesmos.

Agradecimentos

À Capes pela bolsa concedida. Ao LAFOT-CM e ao INFIS (UFU) pelas análises de espectroscopia IV e Raman. Ao LabMic (UFG) pelas análises de MEV.

Referências

- CAM, N. T. D.; PHAM, H.-D.; PHAM, T.-D.; PHUONG, T. T. T.; HOANG, C. V.; TUNG, M. H. T.; TRUNG, N. T.; HUONG, N. T.; HIEN, T. T. T. *Ceram. Int.* **2021**, 47, 1686.
- CAMARANO, A. D.; GIURANNO, D.; NARCISO, J. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2020**, 40, 603.
- LI, Y.; XING, X.; PEI, J.; LI, R.; WEN, Y.; CUI, S.; LIU, T. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 12637.
- MAHMOOD, M.; YOUSUF, M. A.; BAIG, M. M.; IMRAN, M.; SULEMAN, M.; SHAHID, M.; KHAN, M. A.; WARS, M. F. *Physica B Condens. Matter* **2018**, 550, 317.
- FERREIRA, A. M.; SILVA, G. C.; DUARTE, H. A. *Quim. Nova Esc.* **2014**, 8, 30.
- BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. *Quim. Nova* **2019**, 42, 1.
- REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 775.
- GAO, H.; WANG, S.; WANG, Y.; YANG, H.; WANG, F.; TANG, S.; YI, Z.; LI, D. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, 642, 128642.
- GERMANI, R.; BINI, M.; FANTACCI, S.; SIMONETTI, F.; TIECCO, M.; VAIOLI, E.; GIACCO, T. D. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2021**, 418, 113342.
- TEIXEIRA, A. R. F. A.; NERIS, A. M.; LONGO, E.; CARVALHO FILHO, J. R.; HAKKI, A.; MACPHEE, D.; SANTOS, I. M. G. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, 369, 181.
- TROQUE, B. F.; ELIZIÁRIO, S. A.; GODINHO, M. J.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Cerâmica* **2018**, 64, 248.
- FINCUR, N. L.; KRSTIC, J. B.; ŠIBUL, F. S.; ŠOJIC, D. V. DESPOTOVIĆ, V. N.; BANIĆ, N. D.; AGBABA, J. R.; Abramović, B. *F. Chem. Eng. J.* 2017, 307, 1105.
- BALACHANDRAN, S.; PRAKASH, N.; THIRUMALAI, K.; MURUGANANDHAM, M.; SILLANPÄÄ, M.; SWAMINATHAN, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 8346.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. *Desalination* **2010**, 261, 3.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 21, 8336.
- CHANG, X.; HUANG, J.; CHENG, C.; SHA, W.; LI, X.; JI, G.; DENG, S.; YU, G. J. *Hazard. Mater.* **2010**, 173, 765.
- KUDO, A.; HIJII, S. *CHEM. Lett.* **1999**, 28, 1103.
- MENG, X.; LI, Z.; ZHANG, Z. *Chemosphere* **2018**, 198, 1.
- KAMBLE, G. S.; NATARAJAN, T. S.; PATIL, S. S.; THOMAS, M.; CHOUGALE, R. K. SANADI, P. D.; SIDDHART, U. S.; LING, Y.-C. *Nanomaterials* **2023**, 13, 1528.
- MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; PAULA, L. F.; Metal Oxides for Photoinduced Hydrogen Production and Dye Sensitized Solar Cell Applications. Materials and Processes for Energy: communicating current research and technological developments. MéndezVilas A., ed. Badajoz: Formatex, **2013**.
- FU, Y.; CHEN, H.; SUN, X.; WANG, X. *APPL. Catal. B Environ.* **2012**, 111-112, 280.

22. KAEWMANEE, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. *CERAM. Int.* **2020**, 46, 3655.
23. MAHMOOD, M.; YOUSUF, M. A.; BAIG, M. M.; IMRAN, M.; SULEMAN, M.; SHARID, M.; KHAN, M. A.; WARSI, M. F. *Phys. B Condens. Matter.* **2018**, 550, 317.
24. TERNA, A. D.; ELEMKE, E. E.; MBONU, J. I.; OSAFILE, O. E.; EZEANI, R. O. *MATER. Sci. Eng. B.* **2021**, 272, 115363.
25. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. *Quim. Nova.* **2012**, 35, 1434.
26. SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. *Quim. Nova.* **2015**, 45, 424.
27. MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H.; KAPUSTYANYK, V.; PANASYUK, M.; PROTS, Y.; TSYBUKSKYI, V.; VASYLECHKO, L. J. *PHYS. Condens. Matter.* **2008**, v. 20, 365219.
28. PERREUX, L.; LOUPY, A. *TETRAHEDRON.* **2001**, 57, 9199.
29. SILVA, J. B.; VIEIRA, F.; NASCIMENTO, G. L. T.; MOHALLEM, N. D. S. *Cerâmica.* **1996**, 42, 312.
30. MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. J. *Solid State Chem.* **2005**, 178, 1080.
31. SIMONESCU, C. M.; TĂTĂRUS, A.; CULIȚĂ, D. C.; STĂNICĂ, N.; BUTOI, B.; KUNCSE, A. *Nanomaterials.* **2021**, 11, 3128.
32. BALLARINI, N.; CAVANI, F.; PASSERI, S.; PESARESI, L.; LEE, A. F.; WILSON, K. *APPL. Catal. A Gen.* **2009**, 366, 184.
33. SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W.; Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3279.
34. HIROTA, K.; KOMATSU, G.; YAMASHITA, M.; TAKEMURA, H.; YAMAGUCHI, O. *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 823.
35. ZHANG, A.; ZHANG, J. *MATER. Sci-Poland.* **2009**, 27, 1015.
36. SENASU, T.; YOUNGME, S.; HEMAVIBOOL, K.; NANAN, S. J. *Solid State Chem.* **2021**, 297, 122088.
37. JIANG, H.; DAI, H.; MENG, X.; ZHANG, L.; DENG, J.; LIU, Y.; AU, C. T. *J. Environ. Sci.* **2012**, 24, 449.
38. GANESHBABU, M.; KANNAN, N.; VENKATESH, P. S.; PAULRAJ, G.; JEGANATHAN, K.; MubarakAli, D. *RSC Adv.* **2020**, 10, 18315.
39. PHU, N. D.; HOANG, L. H.; VU, P. K.; KONG, M.-H.; CHEN, X.-B.; WEN, H. C.; CHOU, W. C. J. *MATER. Sci. Mater. Electron.* **2016**, 27, 6452.
40. WANG, G.; CHENG, D.; HE, T.; HU, Y.; DENG, Q.; MAO, Y.; WANG, S. J. *Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 10923.
41. SONU, DUTTA, V.; SHARMA, S.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; GUPTA, V. K.; SINGH, P. J. *Saudi Chem. Soc.* **2019**, 23, 1119.
42. YAN, X. L.; CHEN, Y.; LIU, B. T.; TU, M. J. *MATER. Sci. Forum.* **2016**, 852, 1429.
43. WANG, Y.; HUANG, J.; TAN, G.; HUANG, J.; ZHANG, L. *Nano: Brief Rep. Rev.* **2015**, 10, 1550008.

Rívia A. R. Arruda^{1*}, Amanda G. Silva¹, Yagly G. S. Gomes¹, Mario G. Junior² & Maria R. C. Santos¹

¹Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, nº 1120, Setor Universitário, CEP 75704-020, Catalão, GO, Brasil.

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, Jardim Guanabara, 13565905, São Carlos, SP, Brasil.

*E-mail: riviaarruda@gmail.com