

# Estudo das Propriedades Fotocatalíticas do $\text{BiPO}_4$ Dopado com Zinco para Eliminação de Resíduos de Corante Proveniente de Indústrias Têxteis

Lucas G. Rodrigues, Ana L. M. de Sousa, Kellen C. M. Borges,  
Murillo H. M. Rodrigues, Mário G. Júnior, Maria R. C. Santos &  
Rosana de F. Gonçalves

Cristais de  $\text{BiPO}_4$  puros e dopados com 0,5 e 1,0% em mol de zinco foram sintetizados a partir do método de coprecipitação em temperatura ambiente. Análises por Difração de Raios X evidenciam um sistema monofásico, nanométrico e com estrutura monoclinica. A morfologia observada foi de bastões. Os catalisadores  $\text{BiPO}_4$ :  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram satisfatória atividade fotocatalítica para a decomposição de soluções de corante azul de metileno sob irradiação de luz ultravioleta, em que a melhor performance na fotodegradação foi obtida com o material puro, que apresentou maior área superficial que as demais amostras dopadas com zinco.

**Palavras-chave:**  $\text{BiPO}_4$ ; fotocatalise; nanopartículas.

Zinc doped  $\text{BiPO}_4$  materials containing 0.0; 0.5 and 1.0 mol% Zn were synthesized by coprecipitation method in room temperature. X-ray diffraction analyzes have shown a single phase system with nanometric and monoclinic structure. Scanning electron microscopy images have shown stick morphology crystals.  $\text{BiPO}_4$ :  $\text{Zn}^{2+}$  catalysts have presented satisfactory photocatalytic activity for the decomposition of methylene blue solutions under ultraviolet light irradiation, where the highest photodegradation was observed for pure  $\text{BiPO}_4$  crystals with smaller crystallite size (32.44 nm) and consequently larger superficial area than others zinc doped  $\text{BiPO}_4$  samples.

**Keywords:**  $\text{BiPO}_4$ ; photocatalysis; nanoparticles.

## Introdução

Os materiais semicondutores vêm sendo estudados, por apresentarem propriedades distintas que contribuem para os avanços tecnológicos. Essas propriedades são influenciadas pela composição química, tamanho de partículas, estrutura de superfície, morfologia do material, adição de dopantes, entre outras<sup>1,2</sup>. Os fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), tungstatos ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) são exemplos de materiais semicondutores com ligações covalentes, iônicas e metálicas, que apresentam propriedades ópticas<sup>1,2,3</sup>.

O fosfato de bismuto ( $\text{BiPO}_4$ ) possui satisfatória estabilidade química, o que contribui para várias aplicações, como por exemplo, em fotocatalise, fotoluminescência, sensores, etc<sup>4</sup>.

O  $\text{BiPO}_4$  exibe três fases diferentes:  $\text{BiPO}_4$  hexagonal (grupo espacial:  $\text{P3}_121$ ),  $\text{BiPO}_4$  monoclinico (grupo espacial:  $\text{P21/n}$  – baixa temperatura) e  $\text{BiPO}_4$  monoclinico (grupo espacial:  $\text{P21/m}$  – alta temperatura)<sup>4</sup>. As três fases apresentam uma rede 3D, constituída por clusters  $[\text{PO}_4]$  tetraedros e  $[\text{BiO}_8]$  ou  $[\text{BiO}_9]$  poliedros<sup>5</sup>. Em que cada fase poderá contribuir para diferentes aplicações.

Na fotocatalise, utilizam-se catalisadores, tais como os cristais de  $\text{BiPO}_4$ , para a degradação de resíduos orgânicos, o que contribui para a preservação do meio ambiente<sup>6</sup>. Um destes corantes utilizados em indústrias têxteis é o azul de metileno. O azul de metileno (MB) é um corante catiônico, e possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas<sup>7</sup>.

Para uma boa propriedade de degradação ou de fotodegradação, a fase correspondente à estrutura cristalina sintetizada deve ser considerada, pois ocorrem interações entre o resíduo com a superfície do cristal, no qual cada fase exibe diferentes níveis de fotodegradações<sup>5</sup>.

O fosfato de bismuto possui baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade e bom desempenho fotoelétrico,

com satisfatória atividade fotocatalítica. Porém, este material apresenta uma faixa de resposta de luz estreita na região do UV, o que limita a eficiência de transmissão da carga fotoinduzida. Portanto, é necessário encontrar um método eficaz para melhorar o desempenho fotocatalítico e expandir o intervalo de absorção<sup>6</sup>.

As diferenciações nas estruturas cristalinas do  $\text{BiPO}_4$  também interferem nos resultados de fotoluminescência. De acordo com Zheng, Y., et. al., a fase monoclinica (observada em baixas temperaturas) apresenta superior emissão fotoluminescente, pois possui baixa estabilidade estrutural em relação às demais<sup>8</sup>.

Com base na literatura<sup>4,8</sup>, a introdução de dopantes na rede cristalina auxilia na estabilização da fase de interesse, em tempo e temperatura reduzidos. A partir disso, torna-se possível a estabilização da fase monoclinica em baixas temperaturas. O uso de dopantes nesta classe de materiais tem atraído bastante interesse no meio científico não só pelo seu uso como uma sonda de investigação do processo de migração de energia, mas também na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas<sup>8,9,10,11,12</sup>.

O zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) como dopante, substitui o cátion ( $\text{Bi}^{3+}$ ) do  $\text{BiPO}_4$  de maneira a induzir mudanças na estrutura da matriz, tais como a geração de defeitos e distorções no material<sup>13</sup>, influenciando suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas<sup>1</sup>. Além disso, diferentes concentrações de dopantes têm efeitos diferentes, podendo envolver distorções na estrutura devido a diferenças de raio iônico e carga, bem como na estrutura eletrônica do material, devido a diferenças de eletronegatividades entre o dopante e os constituintes da matriz. As análises dos espectros de emissão e excitação resultarão em dados cujas respostas fotoluminescentes poderão ser possíveis de serem correlacionadas com as propriedades estruturais<sup>14</sup>.

## Procedimento Experimental

### SÍNTESE

Para a síntese do  $\text{BiPO}_4$  puro prepararam-se inicialmente duas soluções aquosas distintas com concentração de 0,1

mol/L. A primeira foi de fosfato monossódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) (99% pureza, Aldrich) (solução A) sendo dissolvida em água destilada e a segunda foi de nitrato de bismuto pentahidratado [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] (99% pureza, Aldrich) (solução B), sendo dissolvida em solução diluída de ácido nítrico, sob constante agitação e aquecimento (60°C).

A suspensão obtida foi lavada com água destilada para a remoção das impurezas e o precipitado gerado (material de interesse) foi seco na estufa a 80 °C por 6 horas. Para a síntese com a adição de dopante, adicionou-se nitrato de zinco hexahidratado [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ], com a variação de concentração de 0,5 e 1,0% em mol de dopante, na solução B, e posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

## CARACTERIZAÇÃO

Para a verificação da obtenção da fase de interesse para os pós de  $\text{BiPO}_4$  puros e dopados com zinco, foram realizadas as caracterizações através da técnica de difração de Raios X (DRX) e infravermelho. Para a análise de DRX, utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, operado sob as condições de 40 keV e 150 mA, em que a radiação utilizada para as medidas foi a de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/min em um intervalo de  $2\theta$  de 10 a 80°.

Para as caracterizações na região do infravermelho dos pós em estudo, o equipamento utilizado foi um Bruker modelo Equinox 55 programado em modo de transmitância. O porta-amostra utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection). Para as análises dos pós obtidos, esses foram desaglomerados em um almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao padrão brometo de potássio (KBr) previamente secos, e então os materiais foram conformados em pastilhas, sendo realizada a análise.

## APLICAÇÃO: FOTOCATÁLISE

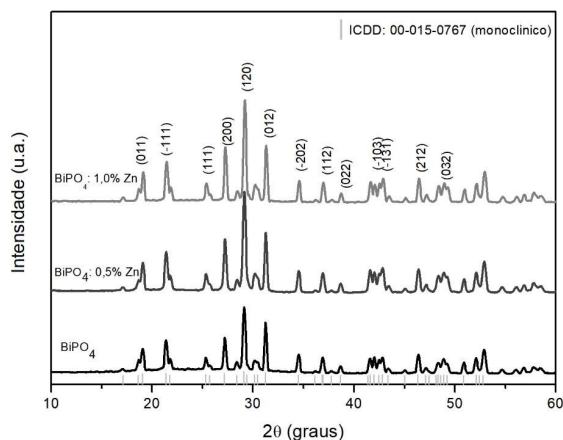
Foram avaliadas as propriedades fotocatalíticas dos pós para a degradação do corante orgânico azul de metileno. As soluções aquosas contendo corante e fotocatalisador foram testadas sob iluminação de luz ultravioleta (UV).

Inicialmente, preparou-se uma solução de 100 mg/L de catalisador ( $\text{ZnWO}_4$ : Zn), e esta foi dispersa por 15 minutos na ponteira de ultrassom. Em seguida, adicionou-se o corante com uma concentração de  $10^{-5}$  mol/L, totalizando um volume de 300 mL, contendo a mistura de corante com catalisador, que foi colocada em uma cuba de vidro com troca de calor (20 °C). Antes da iluminação, a solução obtida foi armazenada dentro da caixa de fotocatalise (no escuro) e mantida sob agitação vigorosa por 15 minutos para obter-se uma absorção saturada e homogênea da suspensão do corante com o catalisador. Após isto, uma alíquota (aproximadamente 3 mL) desta solução (não iluminada) foi coletada e analisada a sua absorbância em 665 nm (comprimento de onda máximo do corante) no espectrofotômetro visível da marca AJLAB, modelo AJX-1000.

Em seguida, incidiu-se iluminação na solução, através de uma lâmpada UV-TUV Philips, com intensidade máxima de 15 W e comprimento de onda específico de ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). O sistema foi mantido a 20 °C durante todo o ensaio, com a utilização de um fluxo de resfriamento. Após a inserção de iluminação no interior do reator, retiraram-se alíquotas em intervalos de 15 em 15 minutos, que foram centrifugadas (a 6000 rpm por 5 minutos) para remover todos os cristais em suspensão para o fundo do tubo FALCON (15 mL). Analisou-se a máxima absorção das soluções sobrenadante de corante orgânico com a utilização do espectrofotômetro visível.

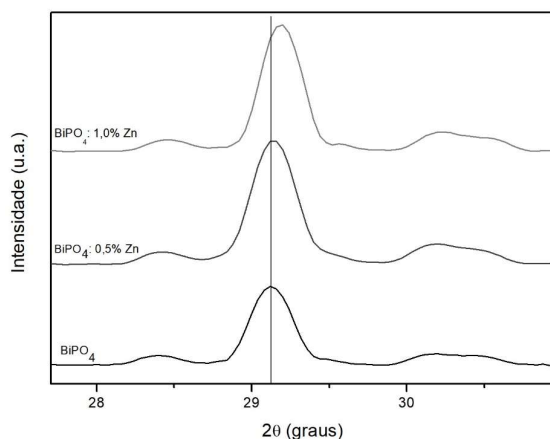
## Resultados e Discussão

Cristais de  $\text{BiPO}_4$  puros e dopados com zinco foram sintetizados pelo método de coprecipitação (CP) em temperatura ambiente, obtendo-se a fase cristalina de interesse. Através da análise dos difratogramas (Figura 1) constatou-se que em todas as concentrações de dopante zinco (0; 0,5 e 1,0% em mol) foram obtidas a fase do fosfato de bismuto, com estrutura monoclinica e grupo espacial P21/n, de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-015-0767, sem a presença de nenhum pico adicional. Os índices de Miller estão representados para todos os picos nos difratogramas.



**Figura 1.** Difratogramas do  $\text{BiPO}_4$  puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol de  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Além disso, também foi possível observar, através dos difratogramas, que com a inserção de dopante zinco (substituição do  $\text{Bi}^{3+}$  pelo  $\text{Zn}^{2+}$ ), os picos de difração foram sutilmente deslocados para direita, o que é característico da dopagem. Para os picos de difração de maior intensidade (120) houve mudanças de  $2\theta = 29,12^\circ$  ( $\text{BiPO}_4$  puro) para  $29,14^\circ$  (0,5% em mol de Zn) e  $29,19^\circ$  (1,0% em mol de Zn), como mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Difratoograma do  $\text{BiPO}_4: \text{Zn}^{2+}$  (região ampliada em  $27,5^\circ$  a  $31^\circ$ ).

O deslocamento dos picos de difração com variação dos valores de  $2\theta$ , ocorre pela diferença entre os raios iônicos,

valência e eletronegatividade dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  em relação ao do dopante  $\text{Zn}^{2+}$ . O raio iônico para o  $\text{Bi}^{3+}$  é de  $1,03\text{\AA}$  e a inserção do dopante  $\text{Zn}^{2+}$ , com raio iônico menor de  $0,74\text{\AA}$ , acarreta em distorções nos clusters  $[\text{PO}_4]$  tetraedros e  $[\text{BiO}_8]$  poliedros<sup>5</sup>, com a geração de defeitos na estrutura cristalina. Portanto, há aumento nos valores dos picos de difração  $2\theta$  à medida que se eleva a concentração de dopante, o que pode ter gerado uma retração da rede cristalina.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir na equação de Scherrer, (Equação 1):

$$t = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2}) \cos \theta} \quad (1)$$

sendo,  $t$  é o tamanho dos cristais,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de Raios X do equipamento,  $\beta_m$  e  $\beta_s$  a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra e do padrão de sílica, respectivamente<sup>13</sup>.

Para os cálculos de tamanho médio de cristalito (Tabela 1), utilizou-se como base a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade das amostras, identificados na Figura 1, com os índices de Miller (120). A partir disso, observou-se aumento no tamanho do cristalito, com possível diminuição na área superficial do material à medida em que elevou-se a concentração de dopante.

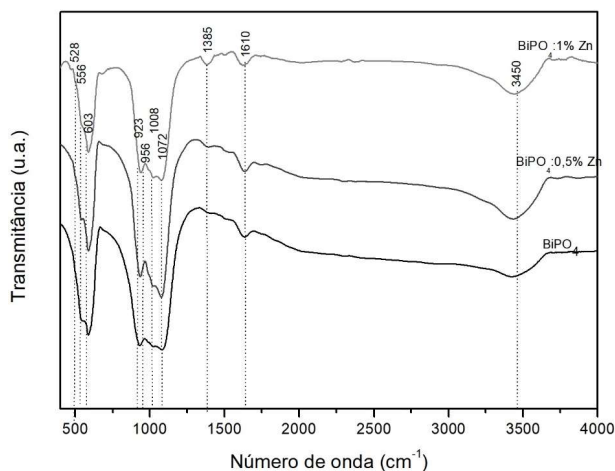
**Tabela 1.** Tamanho médio do Cristalito.

Material	Tamanho Cristalito (nm)
$\text{BiPO}_4$	32,44
$\text{BiPO}_4: 0,5\% \text{ Zn}$	50,68
$\text{BiPO}_4: 1,0\% \text{ Zn}$	74,92

Para a confirmação estrutural do  $\text{BiPO}_4$  dopado com zinco, utilizou-se também a espectroscopia de infravermelho. Os espectros do FT-IR são apresentados na Figura 3, com as principais bandas de absorção na região de  $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Com base na literatura, o fosfato de bismuto apresenta quatro bandas centradas em torno de  $929, 964, 1020$  e  $1089\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuídas à variável assimétrica com a vibração de alongamento para a ligação P-O que resulta da distorção do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ <sup>15</sup>.

As bandas localizadas em 541 e 587  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à vibração assimétrica do grupo O – P – O do  $\text{PO}_4^{3-}$ , essas bandas são características das vibrações dos grupos fosfato em uma estrutura monoclinica  $\text{BiPO}_4$ <sup>15</sup>.

As bandas centradas em 1631 e 3423  $\text{cm}^{-1}$  são provavelmente atribuídas aos modos de vibração  $\nu$  (O-H) e  $\delta$  (H–O–H), respectivamente, da água adsorvida na superfície da amostra. Além disso, o pico de 1498  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de alongamento de  $\text{NO}_3^-$ , que corresponde aos íons nitrato, oriundos do ácido nítrico adicionado no processo de síntese, que não foram completamente removidos na etapa de lavagem<sup>15</sup>.



**Figura 3.** Espectro de Infravermelho para os cristais de  $\text{BiPO}_4 \cdot \text{Zn}^{2+}$ .

O tamanho de partículas, homogeneidade e morfologia das amostras de  $\text{BiPO}_4$  puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol) foram investigados por micrografias de MEV. Na Figura 4a-i são apresentadas as micrografias para o  $\text{BiPO}_4 \cdot \text{Zn}$ , em que observa-se a formação da morfologia em formato de bastões bem definidos com uma distribuição de tamanhos que varia de acordo com a concentração de dopantes inserido na rede no  $\text{BiPO}_4$ . Verifica-se a partir dos histogramas (Fig. 4c,f,i) que com o aumento da concentração do dopante zinco aumentou-se o comprimento dos bastões, e eles se tornaram mais definidos.

As atividades fotocatalíticas dos cristais de  $\text{BiPO}_4$  puro

e dopados com zinco foram avaliadas a partir da degradação do corante azul de metileno sob radiação UV por 2 horas (Figura 5). A concentração de corante azul de metileno foi verificada no pico de absorção de 665 nm por espectroscopia ultravioleta-visível. A eficiência de descoloração para o corante azul de metileno foi determinada pela equação 2:

$$\text{Eficiência de descoloração (\%)} = ((C_0 - C_n) / C_0) \times 100 \quad (2)$$

em que,  $C_0$  é a absorbância da solução de azul de metileno no estado de equilíbrio de adsorção no escuro, e  $C_n$  é a absorbância da solução após a irradiação de luz em um período de tempo<sup>16</sup>.

O perfil cinético das curvas de fotocatalise para fotodegradação do azul de metileno utilizando  $\text{BiPO}_4 \cdot \text{Zn}$  como catalisadores demonstraram uma cinética química para a reação do tipo pseudo-primeira ordem (Figura 6), conforme a Equação 3:

$$\ln C_n = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

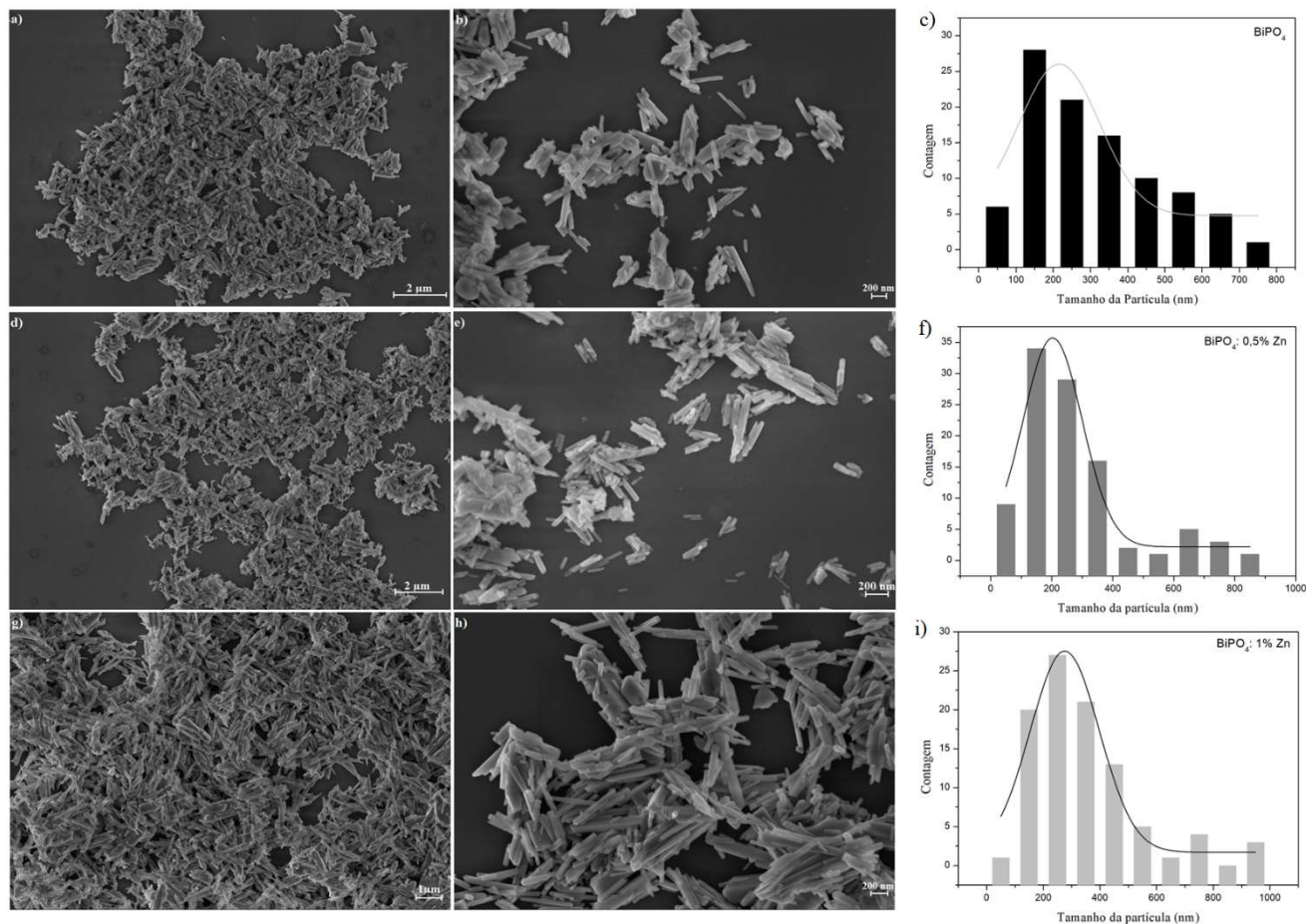
sendo,  $k$  a constante de velocidade e  $t$  o tempo, no qual os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem são dependentes da concentração dos reagentes<sup>17</sup>. A eficiência de descoloração e a constante de velocidade para a reação fotocatalítica de pseudo-primeira ordem são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Degradação do corante Azul de metileno por 2 horas.

Material	Descoloração do Corante (%)	Constante de velocidade (min <sup>-1</sup> )
$\text{BiPO}_4$	73,03	0,0103
$\text{BiPO}_4$ : 0,5% Zn	56,85	0,0071
$\text{BiPO}_4$ : 1,0% Zn	61,11	0,0079

Nas análises fotocatalíticas, foi verificada maior descoloração para o corante azul de metileno utilizando-se o  $\text{BiPO}_4$  puro (73,03%) como catalisador. Porém, com a adição de dopante, a descoloração diminuiu para 56,85% para o  $\text{BiPO}_4$ :0,5% Zn e 61,1% para o  $\text{BiPO}_4$ : 1,0% Zn.





**Figura 4.** Micrografias de MEV e distribuição do tamanho de partícula: a-c)  $\text{BiPO}_4$  puro; d-f)  $\text{BiPO}_4$ : 0,5% em mol de  $\text{Zn}^{2+}$ ; g-i)  $\text{BiPO}_4$ : 1,0 % em mol de  $\text{Zn}^{2+}$ .

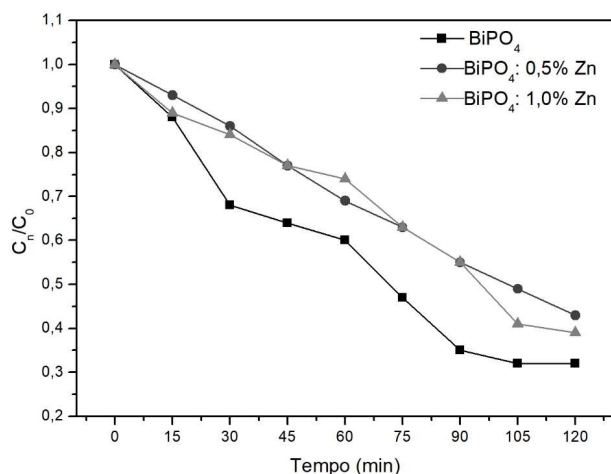
Portanto, nota-se que o fosfato de bismuto sem a adição de dopante foi um fotocatalisador mais eficaz do que os demais, com uma maior velocidade de reação para a descoloração do corante ( $k = 0,0103 \text{ min}^{-1}$ ).

Isso pode ser explicado de acordo com o tamanho dos cristalitos estimados pelo cálculo de Scherrer (Tabela 1), em que houve um aumento no tamanho de cristalito com a elevação da concentração de dopante, o que contribuiu para uma diminuição da área superficial, diminuindo-se o número de sítios ativos, com adsorção de menores quantidades de moléculas de corantes, o que pode ter contribuído para

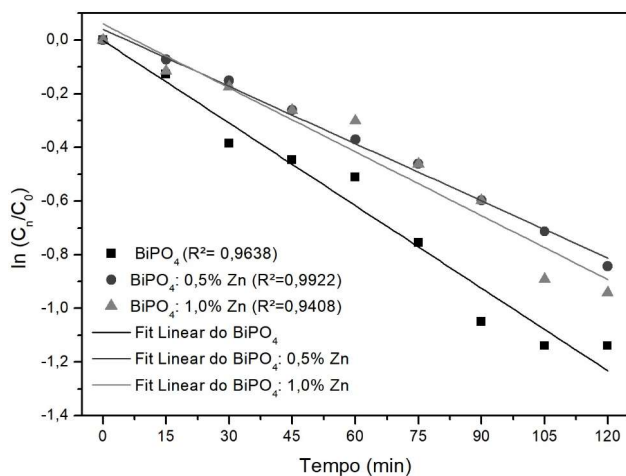
a diminuição da degradação do corante<sup>18</sup>. Ademais, os tamanhos de raio iônico dos dopantes em relação ao do  $\text{Bi}^{3+}$  podem ter influenciado na desordem estrutural, o que pode ter contribuído para a diminuição da fotocatalise.

## Conclusão

Os materiais fotocatalisadores obtidos apresentam boa eficiência na remoção da cor do corante industrial azul de metileno e baixo custo de produção, sendo assim indicado para despoluição de resíduos de corantes têxteis do tipo catiônico.



**Figura 5.** Descoloração do corante azul de metileno utilizando BiPO<sub>4</sub>: Zn<sup>2+</sup> como catalisadores.



**Figura 6.** Reação de pseudo- primeira ordem para descoloração do corante.

A inserção do dopante e variação da concentração possibilitaram a obtenção de novos materiais, com morfologia de bastões. Porém, com a adição de zinco houve um aumento no tamanho dos cristalitos, com uma possível diminuição na área superficial, o que pode ter contribuído para a diminuição da degradação do corante azul de metileno. A partir disso, o material que apresentou maior atividade fotocatalítica foi o BiPO<sub>4</sub> puro, com 73,03% de degradação do corante azul de metileno.

Portanto, neste trabalho, a presença do dopante zinco na estrutura cristalina do BiPO<sub>4</sub> influenciou diretamente no tamanho de suas partículas, bem como na natureza química, morfologia e propriedade fotocatalítica deste material.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPGCET/UFG e ao suporte financeiro das instituições de financiamento brasileiro: CAPES/PROCAD: 2013/2998/2014; CNPq 485518/2013-9; CNPq 307054/2015-2.

## Referências

1. Su, Y.; Zhu, B.; Guan, K.; Gao, S.; Lv, L.; Du, C.; Peng, L.; Hou, L.; Wang, X.; J. Phys. Chem. C., **2012**, 116: 18508–18517. [CrossRef]
2. Arin, J.; Dumrongrojthanath, P.; Yayapao, O.; Phuruangrat, A.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Superlattices Microstruct., **2014**, 67: 197–206. [CrossRef]
3. Vieira, E. G.; Sousa, P. A. A.; Matos, J. M. E.; Santos, M. R. M. C.; Cerâmica, **2013**, 59: 417– 425. [CrossRef]
4. Selvan, G.; Vanga, P. R.; Ashok, M.; Optik, **2018**, 156: 536-541. [CrossRef]
5. Fulekar, M. H.; Singh, A.; Dutta, D. P.; Roy, M.; Ballal, A.; Tyagi, A. K.; RSC Adv., **2014**, 4: 10097- 10108. [CrossRef]
6. Darkwah, W. K.; Ao, Y.; Catal. Sci. Technol., **2019**, 9: 1- 21. [CrossRef]
7. Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R.; Cerâmica, **2013**, 59: 338-344. [CrossRef]
8. Zheng, Y.; Li, L.; Zhao, M.; Zheng, J.; Li, G.; Yang, E.; Zhang, X.; Cryst. Eng. Comm, **2014**, 16: 5040 - 5050. [CrossRef]
9. Phuruangrat, A.; Dumrongrojthanath, P.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Materials Letters, **2016**, 166: 183–187. [CrossRef]
10. Liu, Z.; Tian, J.; Zeng, D.; Yu, C.; Zhu, L.; Huang, W.; Yang, K.; Li, D.; Mat. Res. Bull. **2017**, 94, 298- 306. [CrossRef]
11. Lisitsyn, V. M.; Valiev, D. T.; Tupitsyna, I. A.; Polissadova, E. F.; Oleshko, V. I.; Lisitsyna, L. A.; Andryuschenko, L. A.; Yakubovskaya, A. G.; Vovk, O. M.; Journal of Luminescence, **2014**, 153: 130–135. [CrossRef]
12. Sheng, M.; Gu, L.; Kontic, R.; Zhou, Y.; Zheng, K.; Chen, G.; Mo, X.; Patzke, G. R.; Sensors and Actuators B, **2012**, 166: 642– 649. [CrossRef]
13. Rodrigues, M. H. M.; Sousa, P. A. R.; Borges, K. C. M.; de Melo

- Coelho, L.; Fátima, R.G.; Teodoro, M. D.; Motta, F.V.; Nascimento, R.M.; Júnior, M. G.; *J. Alloys Comp.*, **2019**, 808: 151711- 151720. [CrossRef]
14. Cavalcante, L. S.; Moraes, E.; Almeida, M. A. P.; Dalmaschio, C. J.; Batista, N. C.; Varela, J. A.; Long, E.; Li, M.S.; Andrés, J.; Beltrán, A.; *Polyhedron*, **2013**, 54: 13–25.[CrossRef]
15. Zhong, J.; Weiren, Z.; Licai, L.; Jianqing, W.; *J. Rare Earth*, **2013**, 32: 5- 11.[CrossRef]
16. Kaur, R.; Vellingiri, K.; Kim, K. H.; Paul, A. K.; Deep, A.; *Chemosphere*, **2016**, 154: 620-627.[CrossRef]
17. Pu, S.; Zhu, R.; Ma, H.; Deng, D.; Pei, X.; Qi, F.; Chu, W.; *App. Catal., B*, **2017**, 218: 208-219.[CrossRef]
18. Wang, K.; Feng, W.; Feng, X.; Li, Y.; Mi, P.; Shi, S.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **2016**, 154: 72–75.[CrossRef]

---

Lucas G. Rodrigues<sup>1</sup>, Ana L. M. de Sousa<sup>1</sup>, Kellen C. M. Borges<sup>2</sup>, Murillo H. M. Rodrigues<sup>1</sup>, Mário G. Júnior<sup>1,2</sup>, Maria R. C. Santos<sup>1</sup> & Rosana de F. Gonçalves<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>UFG-Universidade Federal de Goiás, Departamento de Química-RC, CEP 75.704– 020, Catalão, GO, Brasil

<sup>2</sup> UFG-Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física-RC, CEP 75.704– 020, Catalão, GO, Brasil

\* E-mail: rosanaf.gon@gmail.com