

Investigação da atividade fotocatalítica e caracterização estrutural, morfológica e óptica em nanocubos de α -Ag₂WO₄

Germano P. Santos,^{1,2,3*} João F. Cruz-Filho^{2,3}, Roberto A. S. Luz^{2,3} e Geraldo E. Luz Júnior^{2,3}.

* germano.santos@ifpi.edu.br

1 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí; 2 Laboratório de Automontagem Supramolecular (LAS), Universidade Federal do Piauí, 3 Grupo de Estudos em Energias Renováveis e Tecnologias em Catálise (GrEEnTeC), Universidade Estadual do Piauí

Resumo

Neste trabalho, nanocubos de α -Ag₂WO₄ foram obtidos pelo método de coprecipitação. Os resultados de Difractometria de Raios-X e refinamento pelo método de Rietveld do pó confirmaram que os nanocubos de α -Ag₂WO₄ obtidos possuem estrutura ortorrômbica, as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que a amostra apresentou morfologia cúbica e tamanho médio de 200 nm. As análises de Espectroscopia de Refletância Difusa Ultravioleta-Visível permitiram estimar o valor de *gap* óptico em 2,94 eV e a eficiência na degradação fotocatalítica para RhB na ausência e presença dos nanocubos de α -Ag₂WO₄. Os resultados sugerem que os nanocubos de α -Ag₂WO₄ tem potenciais para fotocatalise, com possibilidade de uso no tratamento de água contaminada com corantes orgânicos, incluindo Rodamina B.

Palavras-chave: Atividade Fotocatalítica, Rodamina B, Morfologia, α -Ag₂WO₄

In this work, α -Ag₂WO₄ nanocubes were obtained by the coprecipitation method. X-Ray Diffractometry and refinement by the Rietveld method, results of the powders confirmed that the obtained α -Ag₂WO₄ nanocubes have an orthorhombic structure, Scanning Electron Microscopy micrographs showed that the sample presented a cubic morphology and an average size of 200 nm. Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy analysis allowed estimating the optical gap value at 2.94 eV and the efficiency in RhB photocatalytic degradation in the absence and presence of α -Ag₂WO₄ nanocubes. The results suggest that α -Ag₂WO₄ nanocubes have potential for photocatalysis, with the possibility of use in the treatment of water contaminated with organic dyes, including Rhodamine B.

Keywords: Photocatalytic Activity, Rhodamine B, Morphology, α -Ag₂WO₄.

Introdução

O tungstato de prata (Ag₂WO₄) tem atraído interesse científico nos últimos anos (1-5). Este material com *gap* ótico próximo a 3,0 eV pode ser obtido em três tipos de estruturas cristalinas diferentes, fase alfa (α) (ortorrômbica), fase beta (β) (hexagonal) ou fase gama (γ) (cúbica) (6-7). Dentre esses polimorfos, o α -Ag₂WO₄ é a fase termodinamicamente mais estável e tem recebido atenção especial da comunidade científica devido a sua atividade fotocatalítica (8) e excelentes propriedades ópticas (7). Além disso, este semicondutor tem potenciais para fotocatalise com possibilidade de uso no tratamento de água contaminada com corantes orgânicos/têxteis ou compostos orgânicos aromáticos, incluindo azul de metileno e Rodamina B (9). Também pode ser usado em diversas aplicações, como: efeito antibacteriano e sensor de umidade (8).

Nos últimos anos, alguns métodos de síntese têm sido desenvolvidos e utilizados na preparação dos cristais de

Ag₂WO₄ em micro e/ou nanoescala, como: hidrotérmico (10), sonoquímico (11) e co-precipitação (9).

Esses métodos podem amenizar problemas que existiam em métodos mais antigos e obter esses cristais em diferentes tamanhos, formas e fase única. Embora vários métodos de síntese estejam disponíveis, o método de coprecipitação pode ser usado para obter α -Ag₂WO₄ estruturalmente estável. Além disso, este método permite a obtenção de cristais de diferentes tamanhos e morfologias para este composto (12).

O estudo da morfologia do tungstato de prata tem sido uma área de grande interesse para muitos pesquisadores (8,11-15). Isso se deve à importância de se entender a morfologia desse material, especialmente quando se trata de aplicações tecnológicas envolvendo o composto. De fato, a morfologia pode exercer um papel crucial no desempenho e nas propriedades do material, tornando esse estudo ainda mais necessário.

Entretanto, a literatura recente não apresenta uma investigação detalhada sobre os nanocubos de α -Ag₂WO₄

(NCAW), obtidos por meio de um único procedimento de síntese.

Assim, o presente trabalho tem como foco principal a preparação de nanocubos de tungstato de prata puros e uma investigação óptica, morfológica e estrutural destes cristais. Além disso, uma abordagem da atividade fotocatalítica para o corante Rodamina B (RhB).

Experimental

Síntese dos cristais de α -Ag₂WO₄.

Os cristais de α -Ag₂WO₄ foram sintetizados pelo método de coprecipitação (12,16-17) como segue: uma solução de Na₂WO₄ (0,01 mol L⁻¹) foi adicionada lentamente à solução de AgNO₃ (0,02 mol L⁻¹), sob agitação mecânica (30 rpm) a 25 °C por 3 h.

A mistura acima mencionada formou uma suspensão amarela, instantaneamente, e após alguns minutos a formação de precipitado branco. Após 3 h de reação química o precipitado formado disperso em suspensão foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada (~15 vezes) e seco à 60 °C por 10 h.

Caracterização dos cristais de α -Ag₂WO₄

Difração de Raios X (DRX)

Os cristais de α -Ag₂WO₄ foram caracterizados por difração de raios X (difratômetro Shimadzu XRD-6000), varredura de 5 a 120°, velocidade de 1°/min e passo de 0,02°, utilizando radiação CuK α (1,5418 Å) (10).

Refinamento de Rietveld.

A análise estrutural e refinamento do perfil dos picos de difração dos dados de DRX foram obtidos usando método de Rietveld utilizando o software Toolbar FullProf Suite Program© versão (3.00). O perfil dos picos de Bragg foram modelados empregando a convolução modificada Thompson Cox-Hastings pseudo-Voigt com assimetria de divergência axial (TCHZ-pV) (10).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias e tamanhos dos cristais α -Ag₂WO₄ foram investigados por MEV (FEI Quanta FEG 250) com tensão de aceleração de 1 a 30 kV (15).

Ultravioleta Visível (UV-vis) por Reflectância Difusa

A espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível permite obter informações sobre as bandas eletrônicas presentes na amostra. Para o cálculo do *band gap*, foi empregado o método desenvolvido por Kubelka e Munk,

que se baseia na relação entre a absorbância da amostra e a energia dos fótons, assim como o tipo de transição eletrônica ocorrida no material (18).

O espectro foi coletado na faixa de 200–800 nm por espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600, empregando a esfera integradora para análise de sólidos, utilizando BaSO₄ (Sigma-Aldrich $\geq$ 99,9%) como o padrão de refletância e 0,05 g do pó de α -Ag₂WO₄.

Testes Fotocatalíticos

A eficiência fotocatalítica dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados foi estudada mediante ensaios de fotodegradação em solução aquosa do corante RhB, conforme metodologias já reportadas na literatura (9,18).

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma câmara fotocatalítica. Esta consiste de uma caixa de madeira com janela frontal e seis lâmpadas UVC (Philips TL-D, 15 W; λ = 254 nm) distribuídas no interior da mesma.

Para estes ensaios foi preparada uma mistura contendo 50 mg da amostra (NCAW) e 50 mL da solução aquosa do corante RhB.

A solução foi monitorada retirando-se alíquotas de 5,0 mL de solução em intervalos de tempo de 15 min cada, até o tempo de 150 minutos sob irradiação. Logo após a coleta, cada alíquota foi submetida à centrifugação por 5 min sob rotação de 4500 rpm, desprezando-se o precipitado.

É importante destacar que, antes dos ensaios com irradiação, a mistura foi colocada na célula catalítica sob agitação (200 rpm à 25 °C), no escuro (30 min), acoplada a um banho termostático até atingir o equilíbrio. Em seguida, foram coletadas as alíquotas e monitorada a absorvância no comprimento de onda 554 nm, característico do RhB (10).

Os dados foram coletados em um por espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600, utilizando cubetas de quartzo no intervalo espectral de 200 a 800 nm, avaliando o valor máximo de absorção dos corantes RhB (λ_{max} = 554 nm).

Resultados e Discussão

Difração de raios X (DRX)

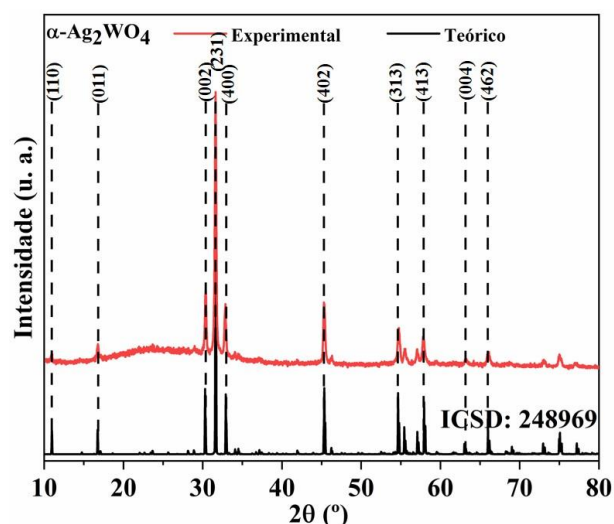
Por meio da difração de raios-X (XRD), foi possível evidenciar tanto a estrutura cristalina quanto a ordem/desordem de longo alcance dos cristais de α -Ag₂WO₄.

A Figura 1 mostra os difratogramas obtidos para a amostra sintetizada pelo método de co-precipitação no tempo de 3 h, sob temperatura de 25 °C, demonstrando a presença de picos característicos para a fase cristalina α -Ag₂WO₄ indexadas no perfil teórico referente ao padrão cristalográfico ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) n.º 248969 (16).

A conformidade do refinamento *Rietveld* dos padrões de difração da amostra de α -Ag₂WO₄ é representada nos

gráficos da Figura 2 e associada aos índices de confiabilidade: R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e χ^2 , 6,62, 8,52, 7,43, 5,14 e 1,32, respectivamente, propõem que a amostra refinada apresenta estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pn2n$ e grupo pontual de simetria $C_{2v}(34)$, indexadas em conformidade na base de dados ICSD (n.º 248969) e com a literatura (16).

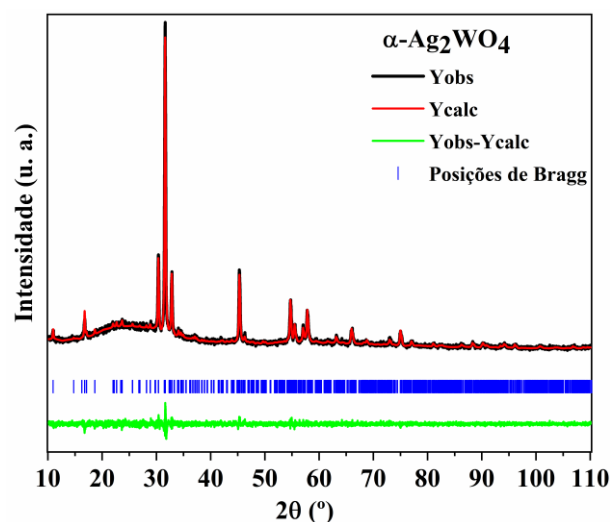
Figura 1. Difratogramas experimental e teórico dos nanocubos de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pelo método de co-precipitação.



Ressalta-se ainda que, quando se obtém a convergência na rotina de *Rietveld*, os valores considerados aceitáveis dos parâmetros R_{wp} e R_{exp} devem por dedução ser inferiores a 30% e o valor de χ^2 deve ser menor que 1,7 (10).

Entretanto, critérios complementares como o ajuste linear do gráfico obtido pela convergência do perfil $y(\text{observado})$ com o perfil $y(\text{calculado})$, que podem ser utilizados para justificar um bom refinamento do perfil de difração.

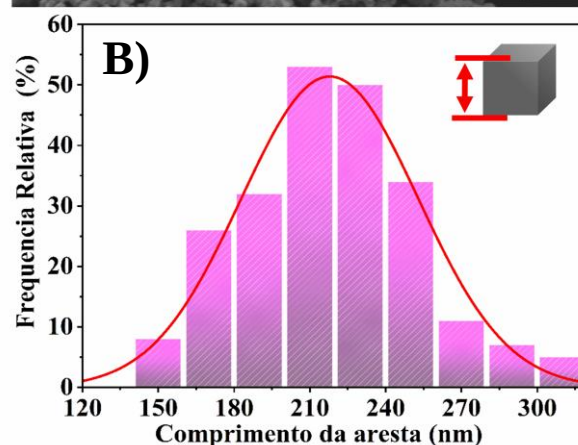
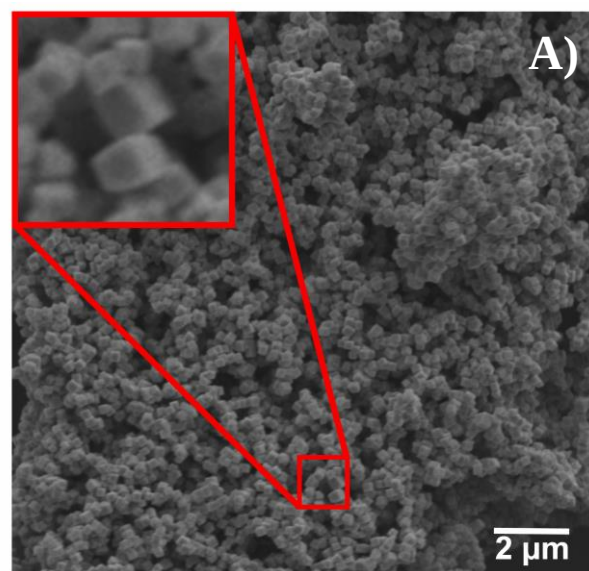
Figura 2. Resultado do refinamento *Rietveld* da amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ a partir dos dados de difração.



Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da morfologia dos cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi realizada por meio da análise das micrografias obtidas por MEV. Além disso, foi possível determinar o tamanho médio dos cristais obtidos a partir da rota sintética aqui apresentada. A Figura 3A mostra as micrografias MEV da amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, nas quais é possível observar cubos perfeitos com aresta de tamanho médio próximo de 200 nm (Figura 3B). Assim, é possível afirmar que a síntese pelo método de co-precipitação em condições laboratoriais e na ausência de surfactantes levou a formação de nanocubos de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ de forma controlada em um sistema monodisperso.

Figura 3. (A) Micrografia de microscopia eletrônica de varredura e (B) Histograma da distribuição em função da frequência para o comprimento da aresta dos nanocubos de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.



Embora existam relatos anteriores de NCAW na literatura (20), esta é a primeira investigação a demonstrar

a síntese de nanocubos de α -Ag₂WO₄ de forma controlada em um sistema monodisperso.

Este estudo apresenta uma abordagem simples para a síntese de NCAW com morfologia cúbica utilizando o método de co-precipitação em condições laboratoriais e sem a presença de surfactantes.

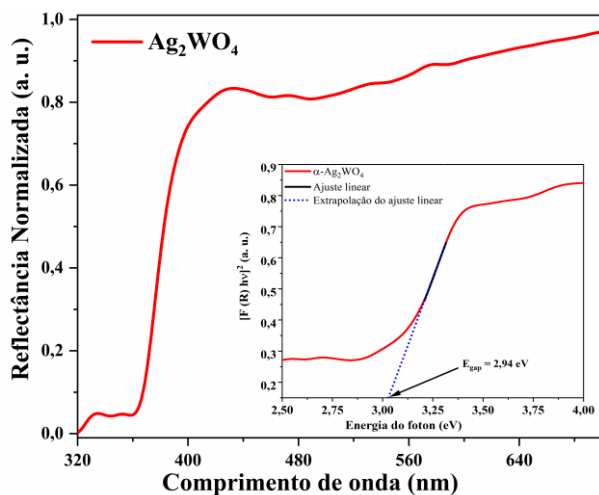
Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa

Os semicondutores são materiais que, em geral, apresentam valores de band-gap (E_{gap}) situados na faixa de 0 a 4,0 eV. Esses valores são influenciados por diversos fatores, incluindo a fase cristalina do material, a presença de defeitos na rede cristalina e a ocorrência de vacâncias de oxigênio. É importante considerar esses aspectos ao se realizar a caracterização e a compreensão das propriedades ópticas destes compostos (22).

O valor de E_{gap} para a amostra contendo nanocubos de α -Ag₂WO₄ foi estimado utilizando UV-vis por reflectância difusa, utilizando o método proposto por Kumbelka e Munk (30-31).

A Figura 4 apresenta o espectro de UV-vis para os NCAW e o valor de E_{gap} (Insert) determinado pela extrapolação da reta na seção da curva paraboloide. Este resultado mostra uma banda de absorção próximo à 400 nm e o valor de E_{gap} estimado em 2,94 eV. O valor do E_{gap} pode ser afetado por vários fatores, como o método de síntese empregado, defeitos estruturais em médio alcance e distorções de ligação, que podem levar à formação de níveis eletrônicos localizados na banda proibida (10,19,35).

Figura 4. Espectro de UV-vis por reflectância difusa e valor de E_{gap} óptico estimado (Insert) para os nanocubos de α -Ag₂WO₄.



Sabe-se que o E_{gap} é resultado de contribuições dos comprimentos e dos ângulos de ligação dos átomos no composto. O Ag₂WO₄ é constituído por vários clusters

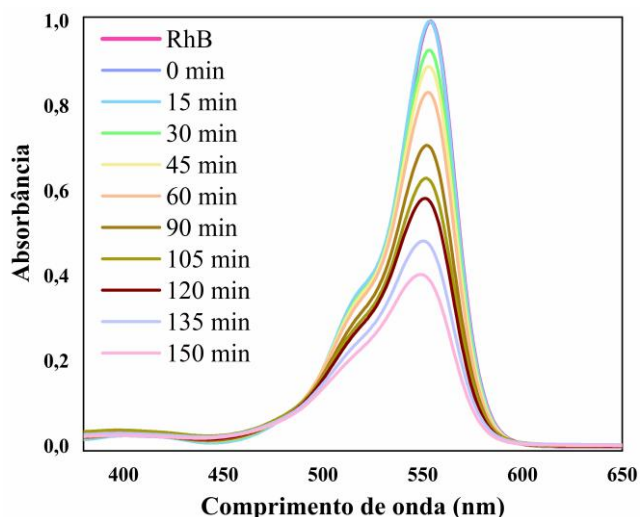
diferentes, com interações fracas entre as ligações O - W e O - Ag e as posições relativas dos átomos (W, O, Ag) podem variar nos clusters de α -Ag₂WO₄ que levam a formação de novos níveis de energia na banda proibida (35-36).

Ensaios catalíticos na fotodegradação do corante RhB

Os ensaios catalíticos realizados com a amostra sintetizada visaram estudar a degradação das moléculas do corante Rodamina B. Essas análises foram realizadas seguindo as metodologias já apresentadas na literatura (10, 37). A atividade fotocatalítica do pó foi estimada em relação à solução de Rodamina B com concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

A Figura 5 mostra os espectros monitorados para a solução do corante RhB frente aos ensaios fotocatalíticos na ausência (linha rosa) e na presença dos nanocubos de α -Ag₂WO₄ (demais linhas) sob ação de radiação UVc.

Figura 5. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na ausência (linha rosa) e na presença (demais linhas) de 50 mg do catalisador (nanocubos de α -Ag₂WO₄) para 50 mL de solução de Rodamina B na concentração 10^{-5} mol.L⁻¹, em 150 minutos de reação.



Os resultados indicam que a degradação da RhB, quando somente na presença da radiação UVc (Figura 5, linha rosa), praticamente não diminuiu o máximo de absorbância ($\lambda_{max} = 554$ nm) para a solução. No entanto, após 2,5 h de reação na presença do fotocatalizador (NCAW) verificou-se uma redução de 60% no máximo de absorção da solução de RhB, indicando que os nanocubos de α -Ag₂WO₄ tem efeito significativo na degradação do corante.

De acordo com estes resultados, pode-se inferir que o corante em questão demonstra alta estabilidade em ambientes naturais e, por conseguinte, precisa ser

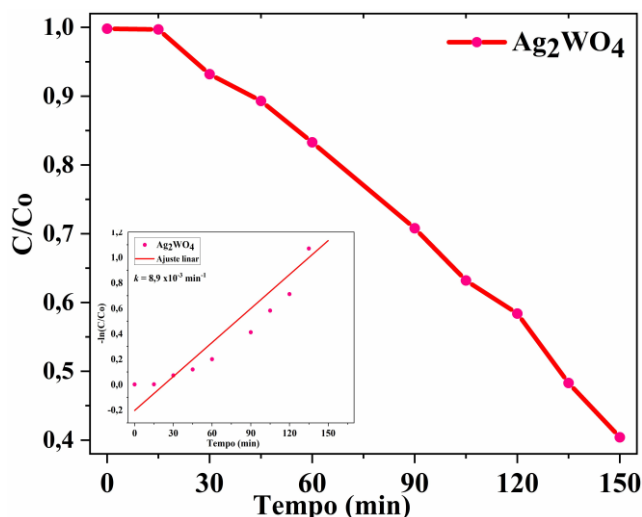
submetido a processos que acelerem sua degradação em componentes não cancerígenos ou que não apresentem riscos ambientais.

Pode ser mencionado aqui que a adsorção do corante RhB nos materiais testados é desprezível. Esse resultado é consistente com a observação na literatura (17), uma vez que, a adsorção de RhB sobre α -Ag₂WO₄ se mostrou significativa somente com a correção de pH da solução para valores em torno de 3,7.

De acordo com a literatura, o desempenho fotocatalítico do cristal está relacionado à faceta exposta para a degradação do corante RhB (10,16). Assim, pode-se afirmar a boa eficiência para a degradação de RhB sob luz UV dos NCAW é devido sua morfologia cúbica e orientação no plano (110), como mostrada nos resultados de DRX (Figura 1).

A Figura 6 mostra a performance fotocatalítica e o gráfico do ajuste linear (*Insert*) correspondente a $-\ln(C/C_0)$ versus tempo de exposição(10). Estes resultados indicam que os NCAW apresentaram taxa de degradação, $8,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, confirmando a eficiência dos nanocubos de α -Ag₂WO₄ na degradação do corante RhB.

Figura 6. Performance fotocatalítica e o gráfico do ajuste linear (*Insert*) correspondente ao $-\ln(C/C_0)$ versus tempo de exposição, adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotocatalise da RhB na presença dos nanocubos α -Ag₂WO₄.



Conclusões

A estratégia de síntese via co-precipitação foi bem sucedida na obtenção de cristais de α -Ag₂WO₄ em um sistema monodisperso e sem a formação de fases secundárias. A caracterização óptica e estrutural indicou que os cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados atendem aos principais requisitos para a degradação fotocatalítica do

corante Rodamina B, uma vez que, apresentam morfologia cúbica, tamanhos próximos de 200 nm e orientação na direção do plano (110). Em resumo, os resultados deste estudo apresentam uma abordagem promissora para investigações futuras sobre fotocatalisadores para a degradação de corantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro das instituições de fomento à pesquisa CNPq e CAPES. Pela infraestrutura dos laboratórios LAS e LIMAV (UFPI), CEMUPEC (UACSA-UFRPE) e GERATEC (UESPI).

Referências

1. Y. J. Huang; G. R. Qi; L. S. Chen, *Appl. Catal. A Gen*, **2003**, 240, 263–271.
2. S. Zinatloo-Ajabshir; M. Baladi; O. Amiri; M. Salavati-Niasari; *Separation and Purification Technology*, **2020**, 248, 117062.
3. W. S. Pereira; C. B. Gozzo; E. Longo; E. R. Leite; J. C. Sczacowski, *Mater. Lett.* **2019**, 248, 193–196.
4. G. C. Leal; M. C. Elisa; D. S. Cardoso; G. W. A. Junior; J. G. Mariani; L. M. Messmer; N. R. Brazil; T. R. Giacomelli; V. J. Rezende; C. Mirabel, *Mater. Res. Express* **2018**, 5, 1-13.
5. M. Carbone; E. Maria Bauer; L. Micheli; M. Missori, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*, **2017**, 532, 178–182.
6. R. A. P. Ribeiro; M. C. Oliveira; M. R. D. Bomio; S. R. Lazaro; J. Andrés; E. Longo, *Appl. Surf. Sci*, **2020**, 509, 145321.
7. C. C. Foggi; R. C. Oliveira; M. T. Fabbro; M. T. C. E. Vergani; J. Andres; E. Longo; A. M. Machado, *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 6239–6246.
8. A. F. Gouveia; R. A. Roca; N. G. Macedo; L. S. Cavalcante; E. Longo; M. A. San-Miguel; J. Andrés; *Journal of Materials Research and Technology*, **2022**, 21, 4023-4051.
9. N. F. Andrade Neto; P. M. Oliveira; M. R. D. Bomio; F. V. Motta, *Ceram. Int.*, **2019**, 45, 15205–15212.
10. R. A. Roca; J. C. Sczacowski; I. C. Nogueira; M. T. Fabbro; H. C. Alves; L. Gracia; L. P.S. Santos; C. P. Sousa; J. Andrés; G. E. Luz Jr; E. Longo; L. S. Cavalcante, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 4091–4107.
11. F. X. Nobre; I. S. Bastos; R. O. S. Fontenelle; E. A. A. Júnior; M. L. Takenoe; L. Manzato; J. M. E. Matos; P. P. Orlandi; J. F. S. Mendes; W. R. Brito; P. R. C. Couceiro; P. Rogério, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, 58, 104620.
12. G. P. Santos; F. C. Silva; J. F. Cruz-Filho; R. A. S. Luz; G. E. Luz Jr, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2023**, 00, 00, 1-11.
13. S. Rajamohan; V. Kumaravel; R. Muthuramalingam; S. Ayyadurai; A. Abdel-Wahab; B. S. Kwak; M. Kange; S. Sreekantan, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 11722–11730.



14. P. Ju; Z. Wang; Y. Zhang; X. Zhai; F. Jiang; C. Sun; X. Han, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2020**, 603, 125203.
15. C. C. Foggi; M. T. Fabbro; L. P.S. Santos; Y. V. B. Santana; C. E. Vergani; A. L. Machado; E. Cordocillo; J. Andrés; E. Longo, *Chem. Phys. Lett.*, **2017**, 674, 125–129.
16. N. B. N. A. D. S. Pimentel; F. H. Marin-Dett; M. Assis; , P. A. Barbugli; E. Longo; C. E. Vergani; **2022**, 10, 16, 826123.
17. F. C. M. Silva; L. K. R. Silva; A. G. D. Santos; V. P. S. Caldeira; J. F. Cruz-Filho; L. S. Cavalcante; E. Longo; G. E. Luz Jr, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, 30, 3626–3645.
18. L. S. Cavalcante; M. A. P. Almeida; W. Avansi; R. L. Tranquilin; E. Longo; N. C. Batista; V. R. Mastelaro; M. Si. Li, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10675–10687.
19. V. M. Longo; C.. Foggi; M. M. Ferrer; A. F. Gouveia; R. S. André; W. Avansi; C. E. Vergani; A. L. Machado; J. Andrés; L. S. Cavalcante; A. C. Hernandez; E. Longo, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 5769–5778.
20. N. G. Macedo; A. F. Gouveia; R. A. Roca; M. Assis; L. Gracia; J. Andrés; E. Longo; *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122, 15, 8667-8679.
21. J. Andrés; L. Gracia; P. G. Navarrete; V. M. Longo; W. Avansi, Jr; D. P. Volanti; M. M. Ferrer; P. S. Lemos; F. A. La Porta; A. C. Hernandez; E. Longo, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 1–7.
22. F. X. Nobre; I. S. Bastos; R. O. S. Fontenelle; E. A. A. Júnior; M. L. Takenoe; L. Manzato; J. M. E. Matos; P. P. Orlandi; J. F. S. Mendes; W. R. Brito; P. R. C. Couceiro; P. Rogério, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, 58, 104620.
23. X. Y. Zhang; J. D. Wang; J. K. Liu; X. H. Yang; Y. Lu, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 1129–1138.
24. E. Longo; W. Avansi; J. Bettini; J. Andrés; L. Gracia, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 1–8.
25. S. Bai; L. Wang; Z. Li, Y. Xiong, *Adv. Sci.*, 2017, 4, 1.
26. Z. Yang; S. Sun; C. Kong; X. Song; B. Ding, *J. Nanomater.*, **2010**, 1–11.
27. H. Chen; Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 319, 319–323.
28. D. Liu; W. Huang; L. Li; L. Liu; X. Sun; B. Liu; B. Yang; C. Guo, *Nanotechnology*, **2017**, 28, 38.
29. B. Y. Wang; G. Y. Zhang; G. W. Cui; Y. Y. Xu; Y. Liu; C. Y. Xing, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 209–219.
30. S. M. Herron; J. J. Tanskanen; K. E. Roelofs; S. F. Bent, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 24, 7106–7113.
31. M. Ramezani; S. M. Pourmortazavi; M. Sadeghpur; A. Yazdani; I. Kohsari, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2015**, 26, 3861–3867.
32. M. D. P. Silva; R. F. Gonçalves; I. C. Nogueira; V. M. Longo; L. Mondoni; M. G. Moron; Y. V. Santana; E. Longo, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2016**, 153, 428–435.
33. Y. V. B. Santana; J. E. C. Gomes; Le. Matos; G. H. Cruvinel; A. Perrin; C. Perrin; J. Andrés; J. A. Varela; E. Longo, *Nanomater. Nanotechnol.* **2014**, 4, 1–10.
34. J. Tang; J. Ye, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4246–4251.
35. A. F. Gouveia; J. C. Sczancoski; M. M. Ferrer; A. S. Lima; M. R. M. C. Santos; M. S. Li; R. S. Santos; E. Longo; L. S. Cavalcante, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 5589–5599.
36. E. Longo; D. P. Volanti; V. M. Longo; L. Gracia; I. C. Nogueira; M. A. P. Almeida; A. N. Pinheiro; M. M. Ferrer. L. S. Cavalcante; J. Andrés, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 1229–1239.