

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITO FORMADO ENTRE O CATALISADOR BIMETÁLICO DE ÓXIDO DE Cd/La E POLI(ÁCIDO 4-AMINOBENZOICO) PARA A FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA



Revista
Desafios

Artigo Original
Original Article
Artículo Original

Preparation of composite formed between the Cd/La oxide bimetallic catalyst and poly (4-aminobenzoic acid) for the photo degradation of the malachite green dye

Preparación de compuesto formado entre el catalizador bimetalico de óxido de Cd/La y poli (ácido 4-aminobenzóico) para la fotodegradación del colorante verde de malaquita

Iago Aguiar Dias Carmo^{*1}, Luiz Fernando Cappa de Oliveira³, Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza²

¹Laboratório de Eletroanalítica e Materias, Colegiado de Ciências Exatas e Biotecnológicas, Universidade Federal do Tocantins – Campus Gurupi, Tocantins, Brasil.

²Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil.

*Correspondência: Laboratório de Eletroanalítica e Materias, Universidade Federal do Tocantins – Campus Gurupi, Rua Badejós, Lote 7, Chácaras 69/72, Gurupi, Tocantins, Brasil. CEP: 77402-970. e-mail nelson.luis@uft.edu.br

Artigo recebido em 06/06/2020 aprovado em 15/10/2020 publicado em 12/03/2021.

RESUMO

A produção de corantes orgânicos ascendeu nos últimos anos, sendo que a indústria têxtil possui a principal aplicação final e contribui para o acúmulo de compostos tóxicos não biodegradáveis, que levam à degradação da qualidade da água. Existem diferentes métodos de remoção desses compostos através do tratamento de águas residuais, no entanto, métodos convencionais não fornecem a remoção satisfatória dos corantes. Nesse sentido, o processo de remoção de corantes utilizando a fotocatalise é considerado um dos métodos mais eficiente e promissor. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de compósitos formados entre o poli(ácido 4-aminobenzoico) e o óxido bimetalico de Cd/La, a fim de estudar a sua atividade na fotodegradação do corante verde malaquita. A estrutura química desses materiais foi caracterizada utilizando a espectroscopia vibracional e os resultados obtidos indicam a obtenção dos compostos propostos. A energia de *band gap* do catalizador foi determinada com o valor de 2,76 eV. A cinética foi determinada como de pseudo-primeira ordem para o catalizador e de segunda ordem para o compósito. O estudo cinético determinou que a utilização da poli(ácido 4-aminobenzoico) aumenta a eficiência da fotocatalise em 4,56 vezes.

Palavras-chave: catálise; espectroscopia vibracional; cinética de fotodegradação.

ABSTRACT

Production of organic dyes has increased in recent years and the textile industry has the main final application and contributes to the accumulation of non-biodegradable toxic compounds that lead to the water quality degradation. There are different methods for removing these compounds through wastewater treatment, however conventional methods do not provide satisfactory dye removal. In this sense, the dye removal process using photocatalysis is considered the most efficient and promising method. Thus, the present work aims to synthesize and characterize composites formed between poly (4-aminobenzoic acid) and Cd/La bimetallic oxide, in order to study their activity in the photodegradation of the malachite green dye. The chemical structure of these materials was characterized

using vibrational spectroscopy and the results confirm the obtaining of the proposed compounds. The band gap energy of the catalyst was determined to be 2.76 eV. The kinetics were determined as pseudo-first order for the catalyst and second order for the composite. The kinetic study determined that the use of poly (4-aminobenzoic acid) increases the efficiency of photocatalysis by 4.56 times.

Keywords: catalysis; vibrational spectroscopy; photodegradation kinetics.

RESUMEN

La producción de tintes orgánicos ha aumentado en los últimos años, y la industria textil tiene la principal aplicación final y contribuye a la acumulación de compuestos tóxicos no biodegradables que conducen a la degradación de la calidad del agua. Existen diferentes métodos para eliminar estos compuestos mediante el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, los métodos convencionales no proporcionan una eliminación satisfactoria del tinte. En este sentido, el proceso de eliminación de colorantes mediante fotocatalisis se considera el método más eficiente y prometedor. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar compuestos formados entre poli (ácido 4-aminobenzoico) y óxido bimetálico Cd/La, con el fin de estudiar su actividad en la fotodegradación del tinte verde de malaquita. La estructura química de estos materiales se caracterizó mediante espectroscopía vibracional y los resultados obtenidos confirman la obtención de los compuestos propuestos. Se determinó que la energía de separación de banda del catalizador era de 2,76 eV. La cinética se determinó como pseudoprimer orden para el catalizador y segundo orden para el compuesto. El estudio cinético determinó que el uso de poli (ácido 4-aminobenzoico) aumenta la eficiencia de la fotocatalisis en 4,56 veces.

Descriptores: catálisis; espectroscopía vibracional; cinética de fotodegradación.

INTRODUÇÃO

O acesso à água potável é vital, pois é um pré-requisito para a vida, sendo que sua quantidade e qualidade é essencial para a existência humana (Ameta *et al.*, 2014). Contudo, uma das ameaças mais sérias relacionadas à água são o acúmulo de compostos tóxicos não biodegradáveis que levam à degradação da sua qualidade (Akpor e Muchie, 2010). Contudo, esse problema vem se intensificando com o passar do tempo, devido o rápido crescimento da população, da urbanização e industrialização (Vörösmarty *et al.*, 2010; Zongo *et al.*, 2017). Nesse contexto, a liberação de poluentes orgânicos nos corpos d'água de várias indústrias, incluindo têxtil, de papel, petroquímica e de plástico, contribuem para a poluição da água e produzem muitas doenças prejudiciais a todos os organismos vivos (Vidya e Balamurugan, 2019). Em especial, a produção de corantes orgânicos ascendeu nos últimos anos e a indústria têxtil possui a principal aplicação final, descartando quase 104 toneladas de corantes orgânicos por ano nos leitos aquáticos (Koysuren, 2020). Existem diferentes métodos de remoção desses

compostos através do tratamento de águas residuais, baseados em processos de tratamento físico e químico (Hayat *et al.*, 2015; Abdel-Shafy *et al.*, 2016). No entanto, com o aumento da utilização de corantes orgânicos solúveis em água, produtos e processos convencionais de tratamento não fornecem remoção suficiente dos corantes (Mondal *et al.*, 2017). Nesse sentido, o processo de remoção de corantes utilizando a fotocatalise é considerado o método mais eficiente e promissor, pois o processo é único, precisa de uma pequena quantidade de catalisador e gera subprodutos menos prejudiciais (Koysuren, 2020).

Na literatura, existem extensos estudos sobre sistemas fotocatalíticos utilizando diferentes semicondutores como TiO₂, ZnO, ZrO₂, WO₃, Fe₂O₃, CeO₂, CdS e ZnS na tentativa de degradação fotocatalítica de uma grande variedade de contaminantes ambientais (Zhang *et al.*, 1997; Neppolian *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2008; Ji *et al.*, 2009; Pouretedal e Hosseini, 2010; Tan *et al.*, 2011; Bharadwaj *et al.*, 2012). Além disso, estudos demonstram que catalisadores bimetálicos tem

vantagem de apresentar baixa lixiviação de metais durante a reação catalítica, evitando contaminação secundária por metais às águas residuais tratadas (Yip *et al.*, 2007).

No entanto, a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) diminui a eficiência do processo fotocatalítico e limita significativamente a ampla aplicação dos semicondutores como fotocatalisador (Mourão *et al.*, 2009). Contudo, um método alternativo para superar essa desvantagem é a combinação de semicondutores com um polímero condutor. A polianilina, em especial, tem sido preferida em estudos fotocatalíticos devido às excelentes propriedades ópticas e elétricas, baixa lacuna de energia e boa estabilidade térmica e química. Além, disso, a polianilina pode aceitar os buracos foto excitados da banda de valência do semicondutor e transferir seus elétrons foto excitados para a banda de condução do fotocatalisador, diminuindo o processo de recombinação e aumentando a eficiência fotocatalítica.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo, a síntese e caracterização de compósitos formados a partir da combinação de um polímero análogo à polianilina e o óxido bimetálico de Cd/La. Além do estudo da utilização desse material para a fotodegradação do corante verde malaquita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos poli(ácido 4-aminobenzoico)

Preparou-se 100 mL de uma solução aquosa 10% do monômero, 4-amino benzoico. Em seguida, foram adicionados, gota-a-gota e com agitação constante, 100 mL de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de persulfato de potássio e 1,0 mol.L⁻¹ de HCl. A mistura foi deixada sob agitação durante 72h. A solução foi então filtrada e o filtrado foi lavado com água destilada repetidamente, a fim de remover os monômeros

residuais. Finalmente, o sólido obtido foi seco em estufa a 40 °C por 24 h (Ansari e Mohammad, 2012).

Síntese do óxido bimetálico de lantânio/cádmio

A síntese do óxido de cádmio/lantânio foi feita pelo método de co-precipitação. O óxido misto foi preparado adicionando uma solução aquosa de NaOH 1 mol.L⁻¹ a 100 mL de uma solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de LaCl₃.6H₂O e 0,1 mol.L⁻¹ de Cd(NO₃)₂.H₂O. A adição do NaOH foi realizada lentamente, sob agitação e conduzida até a obtenção do pH 8, onde observou-se precipitação completa. Após 4 horas de agitação, o precipitado foi filtrado e lavado repetidamente com água destilada. O resíduo foi seco em estufa a 110 °C durante 24h. Por fim, o pó resultante foi macerado e calcinado a 500 °C por 4 horas sob ar estático em uma mufla (Ameta *et al.*, 2014).

Obtenção do compósito

O compósito foi obtido adicionando, em um béquer, 150 mg do poli(ácido 4-aminobenzoico), 60 mg do óxido bimetálico e 50 mL de acetona. Esse sistema foi mantido sob ultrassom e aquecimento até toda a evaporação do solvente e obtenção do compósito.

Fotocatálise

Os testes fotocatalíticos foram realizados por meio da degradação de uma solução aquosa do corante orgânico verde malaquita. Estes ensaios foram conduzidos sob radiação de luz visível (360 - 740 nm), em um foto-reator desenvolvido no próprio laboratório, contendo 6 lâmpadas Philips TL-D 15 W 75/650.

O teste fotocatalítico utilizando o óxido bimetálico foi realizado utilizando uma suspensão contendo 60 mg do óxido disperso em 100 mL de solução aquosa de verde malaquita (1x10⁻² mg.L⁻¹).

Essa dispersão foi feita em ultrassom por 5 minutos. Em seguida, esta suspensão foi colocada no foto-reator, agitada e mantida no escuro por 30 min, tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção do corante no óxido bimetálico. Após esta etapa, a suspensão foi iluminada, e foram retiradas alíquotas de 5 mL em intervalos de tempo definidos. Todas estas alíquotas foram centrifugadas, a fim de remover o fotocatalisador utilizado. O valor máximo da banda de absorção do corante (620 nm) foi monitorado em um espectrofotômetro de UV/Vis, T70+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments LTD. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados sob agitação e a temperatura foi mantida constante a 20 °C.

Os testes fotocatalíticos utilizando os compósitos entre os polímeros e o óxido bimetálico foram realizados de forma semelhante ao anterior. No entanto, para tal, ao invés do óxido bimetálico, utilizou-se 210 mg do compósito e 100 mL da solução do corante com concentração de $2,5 \times 10^{-2}$ mg.L⁻¹. Esse sistema foi mantido em geladeira por 24 h, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção.

Espectroscopia vibracional

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Marca Perkin Elmer, na região de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e média de 64 varreduras. As medidas Raman foram realizadas em um equipamento Bruker RFS 100, equipado com um laser Nd⁺³/YAG operando em 1064 nm, no infravermelho próximo e um detector Ge resfriado com nitrogênio líquido, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e média de 1024 acumulações.

Espectroscopia de Refletância

Os espectros de Refletância difusa das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis, da marca Ocean Optics. O valor de energia de

band-gap (E_g) do óxido bimetálico foi calculado convertendo os dados de refletância para a função de absorção do pó $F(R_\infty)$, utilizando a seguinte equação:

$$(F(R_\infty)hv)^{1/2} = C_2(hv - E_{gap}) \quad (1)$$

onde $F(R_\infty)$ é a função Kubelka–Munk ou refletância absoluta da amostra, hv é a energia do fóton, C_2 é uma constante de proporcionalidade e E_{gap} é a energia de *band gap*. (Botelho *et al.*, 2015).

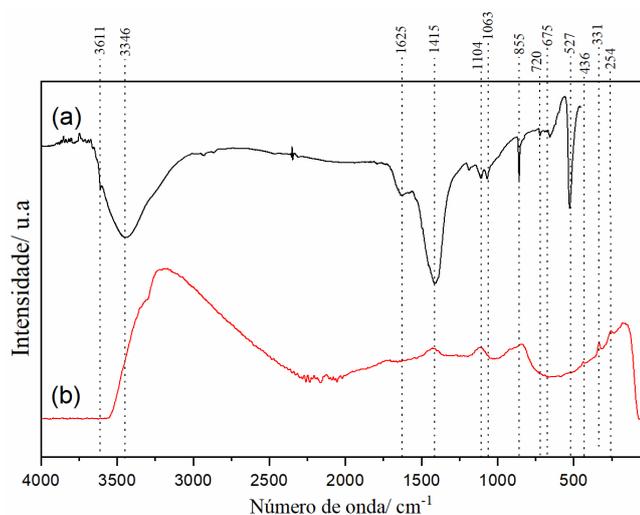
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de absorção no infravermelho e Raman do óxido bimetálico são mostrados na fig.1 e nele é possível observar bandas características do composto obtido. As bandas no infravermelho em 1415, 1104/1063 e 855 cm⁻¹ são atribuídas aos $\nu(C=O)$, $\nu(C-O-C)$ e $\nu(C-O)$, respectivamente e estão relacionadas à formação de carbonatos (Prakash *et al.*, 2013; Gangwar *et al.*, 2014). A banda no infravermelho em 720 e 527 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação Cd-O e indica a formação do CdO (Balamurugan *et al.*, 2016; Somasundaram *et al.*, 2019). As bandas no infravermelho em 689, 675 e 658 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao $\nu(La-O)$ e comprovam a existência da fase de La₂O₃ no óxido bimetálico obtido (Yadav *et al.*, 2015; Kabir *et al.*, 2018). A banda em 3611 cm⁻¹ é atribuída ao $\nu(La-OH)$ e indica a presença do hidroxicarbonato de lantânio. Por fim, as bandas em 3346 e 1625 podem ser atribuídas ao $\nu(OH)$ de moléculas de água adsorvidas na superfície do material (Mu e Wang, 2011).

Referente ao espectro Raman do catalizador, observa-se a banda A_{1g} em 254 cm⁻¹ referente à deformação da ligação La-O e a banda E_g em 436 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação La-O (Cui e Hope, 2015; Wang *et al.*, 2016). A banda em 331 cm⁻¹ também pode ser atribuída à vibração da ligação La-O

(Coelho *et al.*, 2012). As bandas em 1430 e 1113 cm^{-1} , por sua vez, estão relacionadas à presença de carbonatos (Cui e Hope, 2015). Por fim, a banda em 906 cm^{-1} é referente ao modo longitudinal óptico da estrutura cúbica do CdO (Kumar *et al.*, 2016; Sirohi *et al.*, 2018). Dessa forma, a partir dos dados da espectroscopia vibracional, pode-se propor a formação dos CdO, La_2O_3 e, devido à presença das bandas referentes aos grupamentos carbonatos e hidroxila, dos compostos $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e LaOHCO_3 . A formação dos dois últimos compostos pode ser justificada devido à presença de CO_2 atmosférico na síntese e à temperatura de calcinação de 500 $^\circ\text{C}$, que não é suficiente para promover a formação apenas do La_2O_3 (Gu *et al.*, 2017).

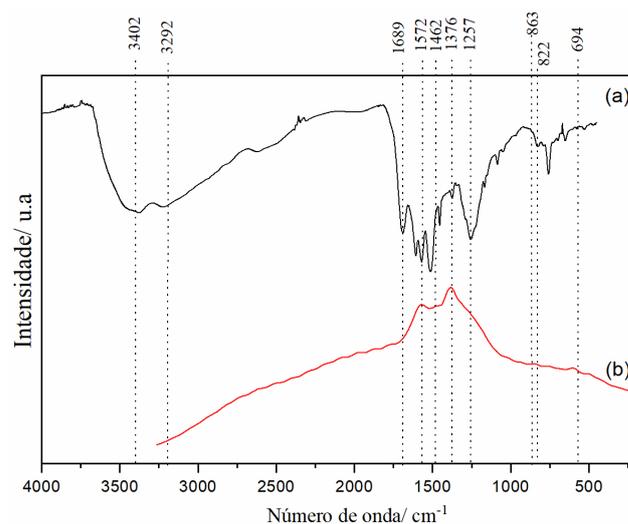
Figura 1. Espectro no infravermelho (a) e Raman (b) do catalizador óxido bimetalico.



A fig.2 mostra o espectro no infravermelho e Raman do poli(ácido 4-aminobenzoico) e nele é possível verificar a presença de bandas características desse composto. Em relação ao espectro no infravermelho as bandas em 3402, 3292 e 1290 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{CN})$, respectivamente. As bandas em 1689 e 1255

cm^{-1} podem ser associadas ao $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C-OH})$ do grupamento ácido carboxílico, respectivamente. As bandas em 1605 e 1370 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupamento COO^- . Por fim, as bandas em 822, 863 e 694 cm^{-1} podem ser associadas às vibrações C-H do anel aromático (Adhikari e Banerji, 2013; Wen e Wang, 2013). Em relação ao espectro Raman, é possível observar bandas em 1376, 1462 e 1572 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos $\nu(\text{C-N})/\nu(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C-C})$ do anel benzênico (Liang *et al.*, 1993; Gizdavic-Nikolaidis *et al.*, 2010).

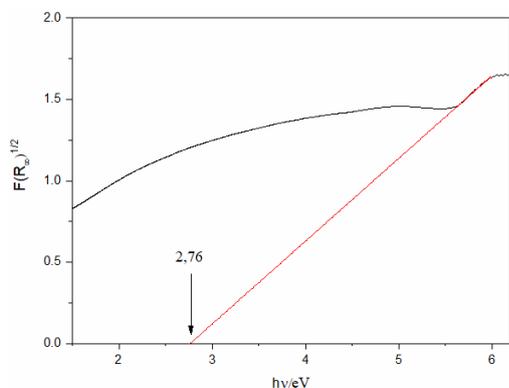
Figura 2. Espectro no infravermelho (a) e Raman (b) do poli(ácido 4-aminobenzoico).



A fig. 3 mostra o valor de *band gap* encontrado para o catalizador sintetizado, 2,76 eV. Na literatura, o *band gap* do CdO é em torno de 2,50 eV (Gupta *et al.*, 2011), já os compostos de lantânio possuem um *band gap* que varia de 2,8 a 5,4 eV (Palmer *et al.*, 2002). Um valor de *band gap* menor pode influenciar diretamente o processo de fotocatalise, uma vez que quanto menor o *band gap*, menor será a energia necessária para a promoção do elétron da banda de valência para a

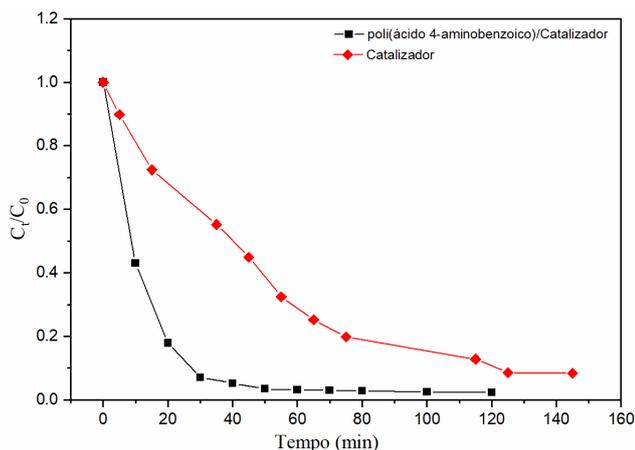
banda de condução. Entretanto, outros fatores podem influenciar no processo fotocatalítico.

Figura 3. Espectro eletrônico por refletância do óxido bimetalico.



A fig.4 mostra a porcentagem de decomposição do corante verde malaquita em função do tempo. Nele é possível observar que, em 50 minutos de degradação utilizando o compósito, ocorre cerca de 96% de degradação do corante, ao passo que quando se utiliza apenas o catalizador, em 55 min ocorre apenas 67% de degradação.

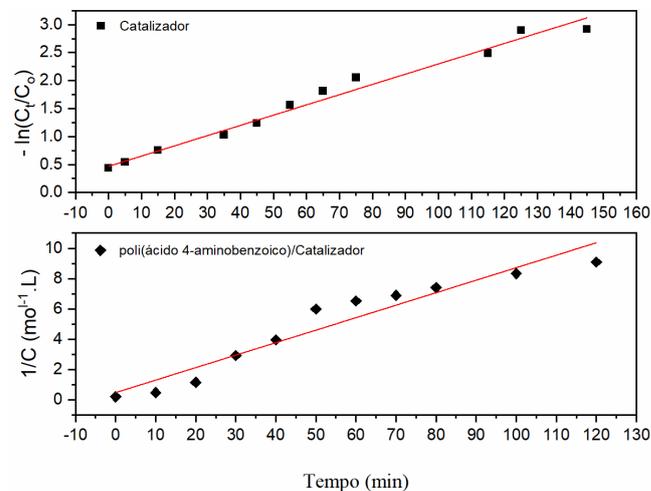
Figura 4. Degradação fotocatalítica do verde malaquita.



Para uma melhor análise dos testes fotocatalíticos, a cinética de reação foi estudada. Para isso, foi considerado que; a fonte de luz é constante, a reação ocorre na superfície do catalisador através da

adsorção do verde malaquita e a concentração do corante é muito pequena em relação à concentração de catalisador. A fig. 5 mostra que o processo de degradação utilizando apenas o catalizador é de pseudo-primeira ordem e quando se utiliza o compósito, a cinética é de segunda ordem. As curvas foram linearmente ajustadas a fim de obter a constante de velocidade (κ) de cada fotodecomposição. Para a fotodecomposição utilizando apenas o catalizador, obteve-se $k=0,018 \text{ min}^{-1}$ e $R^2= 0,976$. No entanto, quando se utiliza o compósito, observa-se $k=0,082 \text{ min}^{-1}$ e $R^2= 0,931 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}$. Assim, a partir das constantes de velocidade, pode-se notar que a taxa de degradação utilizando o compósito é 4,56 vezes maior do que a do catalizador. Logo, o poli(ácido 4-aminobenzoico) tem efeito positivo na eficiência do catalizador.

Figura 5. Cinética de degradação fotocatalítica do verde malaquita.



CONCLUSÃO

O presente trabalho descreve a obtenção de um compósito formado entre o óxido bimetalico de cádmium/lantânio e o polímero condutor, poli(ácido 4-aminobenzoico). A estrutura química desses materiais foi caracterizada utilizando a espectroscopia no infravermelho e Raman e os resultados obtidos

demonstram a obtenção dos produtos propostos. A energia de *band gap* do catalizador foi obtida através da espectroscopia de refletância difusa e o valor obtido foi de 2,76 eV. A cinética de degradação do catalizador e do compósito foram determinadas como de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, respectivamente. Por fim, o estudo cinético determinou que a utilização da poli(ácido 4-aminobenzoico) aumenta a eficiência da fotocatalise em 4,56 vezes.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a UFT (Universidade Federal do Tocantins) pelo apoio financeiro.

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAIFY, H.I.; EL-KHATEEB, M.A.; MANSOUR, M.S.M. Treatment of leather industrial wastewater via combined advanced oxidation and membrane filtration. **Water. Sci. Technol.** v. 74, n. 3, p. 586-594, 2016.
- ADHIKARI, S.; BANERJI, P. Poly(aniline-co-m-aminobenzoic acid) deposited on poly(vinyl alcohol): Synthesis and characterization. **J. Mater. Sci.** v. 36, n. 4, p. 641-645, 2013.
- AKPOR, O.B.; MUCHIE, M. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications. **Int. J. Phys. Sci.** v. 5, n. 12, p. 1807-1817, 2010.
- AMETA, K.L.; PAPNAI, N.; AMETA, R. Synthesis, Characterization, and Use of Novel Bimetal Oxide Catalyst for Photoassisted Degradation of Malachite Green Dye. **J. Mater.** v. 2014, p. 1-5, 2014.
- ANSARI, S.P.; MOHAMMAD, F. Studies on Nanocomposites of Polyaniline and Zinc Oxide Nanoparticles with Supporting Matrix of Polycarbonate. **ISRN mater. sci.** v. 2012, p. 1-7, 2012.
- BALAMURUGAN, S.; BALU, A.R.; USHARANI, K.; SUGANYA, M.; ANITHA, S.; PRABHA, D.; ILANGOVAN, S. Synthesis of CdO nanopowders by a simple soft chemical method and evaluation of their antimicrobial activities. **Pac. Sci. Rev.** v. 18, n. 3, p. 228-232, 2016.
- BHARADWAJ, L.; BHARDWAJ, M.; SHARMA, M.K. An analysis of Fe₂O₃ assisted photocatalytic degradation of Congo Red dye. **J. Toxicol. Environ. Health.** v. 4, n. 1, p. 62-69, 2012.
- BOTELHO, G.; SCZANCOSKI, J.C.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃PO₄. **Phys. Chem. C.** v. 119, n. 11, p. 6293-6306, 2015.
- COELHO, J.; NANDYALA, S.; GOMES, P.; GARCIA, M.; LOPES, M.; FERNANDES, M.; SANTOS, J. **Development and Characterization of Lanthanides Doped Hydroxyapatite Composites for Bone Tissue Application.** 1ª ed., Bentham Science Publishers, 198 p., 2012.
- CUI, J.; HOPE, G.A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. **J. Spectrosc.** v. 2015, p. 1-8, 2015.
- GANGWAR, B.P.; PALAKOLLU, V.; SINGH, A.; KANVAH, S.; SHARMA, S. Combustion synthesized La₂O₃ and La(OH)₃: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions. **RSC Adv.** v. 4, n. 98, p. 55407-55416, 2014.
- GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.R.; ZUJOVIC, Z.D.; RAY, S.; EASTEAL, A.J.; BOWMAKER, G.A.

- Chemical synthesis and characterization of poly(aniline-co-ethyl 3-aminobenzoate) copolymers. **J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.** v. 48, n. 6, p. 1339-1347, 2010.
- GU, W.; SONG, Y.; LIU, J.; WANG, F. Lanthanum-Based Compounds: Electronic Band-Gap-Dependent Electrocatalytic Materials for Oxygen Reduction Reaction. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)** v. 23, n. 42, p. 10126-10132, 2017.
- GUPTA, R.K.; YAKUPHANOGLU, F.; AMANULLAH, F.M. Band gap engineering of nanostructure Cu doped CdO films. **Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.** v. 43, n. 9, p. 1666-1668, 2011.
- HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z.A.; BAIG, S.A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Sep. Purif. Technol.** v. 154, p. 149-153, 2015.
- HU, J.-S.; REN, L.-L.; GUO, Y.-G.; LIANG, H.-P.; CAO, A.-M.; WAN, L.-J.; BAI, C.-L. Mass Production and High Photocatalytic Activity of ZnS Nanoporous Nanoparticles. **Angew. Chem.** v. 44, n. 8, p. 1269-1273, 2005.
- JI, P.; ZHANG, J.; CHEN, F.; ANPO, M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. **Appl. Catal. B-Environ.** v. 85, n. 3, p. 148-154, 2009.
- KABIR, H.; NANDYALA, S.H.; RAHMAN, M.M.; KABIR, M.A.; STAMBOULIS, A. Influence of calcination on the sol-gel synthesis of lanthanum oxide nanoparticles. **Appl. Phys. A.** v. 124, n. 12, p. 1-11, 2018.
- KOYSUREN, O. Improving ultraviolet light photocatalytic activity of polyaniline/silicon carbide composites by Fe-doping. **J. Appl. Polym.** v. 137, n. 14, p. 1-10, 2020.
- KUMAR, S.; OJHA, A.K.; WALKENFORT, B. Cadmium oxide nanoparticles grown in situ on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye under ultraviolet irradiation. **J. Photochem. Photobiol. B.** v. 159, p. 111-119, 2016.
- LIANG, E.J.; ENGERT, C.; KIEFER, W. Surface-enhanced Raman spectroscopy of p-aminobenzoic acid with excitation in the visible and near infrared spectral region. **Vib. Spectrosc.** v. 6, n. 1, p. 79-85, 1993.
- MA, L.L.; SUN, H.Z.; ZHANG, Y.G.; LIN, Y.L.; LI, J.L.; WANG, E.K.; YU, Y.; TAN, M.; WANG, J.B. Preparation, characterization and photocatalytic properties of CdS nanoparticles dotted on the surface of carbon nanotubes. **Nanotechnology** v. 19, n. 11, p. 1-8, 2008.
- MONDAL, S.; PURKAIT, M.K.; DE, S. **Advances in Dye Removal Technologies.** 1^a ed., Springer Singapore, 360 p., 2017.
- MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R.D.; MALAGUTTI, A.R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova.** v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- MU, Q.; WANG, Y. Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of La(OH)₃, La₂O₂CO₃, and La₂O₃ nanorods. **J. Alloys. Compd.** v. 509, n. 2, p. 396-401, 2011.
- NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. **J. Hazard. Mater.** v. 89, n. 2, p. 303-317, 2002.
- PALMER, M.S.; NEUROCK, M.; OLKEN, M.M. Periodic Density Functional Theory Study of Methane Activation over La₂O₃: Activity of O₂⁻, O⁻, O₂²⁻, Oxygen Point Defect, and Sr²⁺-Doped Surface Sites. **J. Am. Chem. Soc.** v. 124, n. 28, p. 8452-8461, 2002.
- POURETEDAL, H.R.; HOSSEINI, M. Bleaching Kinetic and Mechanism Study of Congo Red Catalyzed by ZrO₂ Nanoparticles Prepared by Using a Simple Precipitation Method. **Acta Chim. Slov.** v. 57, n. 2, p. 415-23, 2010.

- PRAKASH, T.; ARUNKUMAR, T.; SATHYA RAJ, D.; JAYAPRAKASH, R. Surfactant-liaised Variation in CdO Nanocomposites Morphology. **Phys. Procedia**. v. 49, p. 36-43, 2013.
- SIROHI, K.; KUMAR, S.; SINGH, V.; VOHRA, A. Synthesis and Characterization of CdO–SnO₂ Nanocomposites Prepared by Hydrothermal Method. **Acta. Metall. sin-engl.** v. 31, n. 3, p. 254-262, 2018.
- SOMASUNDARAM, G.; RAJAN, J.; SANGAIYA, P.; DILIP, R. Hydrothermal synthesis of CdO nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial activities. **Results in Materials** v. 4, p. 100044, 2019.
- TAN, T.K.; KHIEW, P.S.; CHIU, W.S.; RADIMAN, S.; ABD-SHUKOR, R.; HUANG, N.M.; LIM, H.N. Photodegradation of phenol red in the presence of ZnO nanoparticles. **World. Acad. Sci. Eng. Technol.** v. 79, p. 791-796, 2011.
- VIDYA, J.; BALAMURUGAN, P. Photocatalytic degradation of methylene blue using PANi—NiO nanocomposite under visible light irradiation. v. 6, n. 9, p. 1-22, 2019.
- VÖRÖSMARTY, C.J.; MCINTYRE, P.B.; GESSNER, M.O.; DUDGEON, D.; PRUSEVICH, A.; GREEN, P.; GLIDDEN, S.; BUNN, S.E.; SULLIVAN, C.A.; LIERMANN, C.R.; DAVIES, P.M. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature** v. 467, n. 7315, p. 555-561, 2010.
- WANG, N.; LIU, J.; GU, W.; SONG, Y.; WANG, F. Toward synergy of carbon and La₂O₃ in their hybrid as an efficient catalyst for the oxygen reduction reaction. **RSC Adv.** v. 6, n. 81, p. 77786-77795, 2016.
- WEN, P.; WANG, X. Synthesis and Visible Photocatalytic Activities of Poly(aminobenzoic acid)/TiO₂ Nanocomposites. **J. Nanomater.** v. 2013, p. 795652, 2013.
- YADAV, R.S.; VERMA, R.K.; BAHADUR, A.; RAI, S.B. Infrared to infrared upconversion emission in Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped La₂O₃ and La(OH)₃ nanophosphors: A comparative study. **Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.** v. 142, p. 324-330, 2015.
- YIP, A.C.-K.; LEUNG-YUK LAM, F.; HU, X. Novel bimetallic catalyst for the photo-assisted degradation of Acid Black 1 over a broad range of pH. **Chem. Eng. Sci.** v. 62, n. 18, p. 5150-5153, 2007.
- ZHANG, F.; ZHAO, J.; ZANG, L.; SHEN, T.; HIDAKA, H.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersions under irradiation by visible light. **J. Mol. Catal. A Chem.** v. 120, n. 1, p. 173-178, 1997.
- ZONGO, B.; ZONGO, F.; TOGUYENI, A.; BOUSSIM, J.I. Water quality in forest and village ponds in Burkina Faso (western Africa). **J. For. Res.** v. 28, n. 5, p. 1039-1048, 2017.