



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE TUNGSTATOS DE PRATA OBTIDOS VIA SÍNTESE
HIDROTÉRMICA ASSISTIDO POR SONIFICAÇÃO QUÍMICA

FRANCISCO XAVIER NOBRE
Mestrando

Manaus-AM

Janeiro/2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nobre, Francisco Xavier
N754s Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de tungstatos de prata obtidos via síntese hidrotérmica assistido por sonificação química / Francisco Xavier Nobre. 2017
122 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Óxidos bimetálicos. 2. caracterização. 3. efluentes têxteis. 4. catalisadores. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE TUNGSTATOS DE PRATA OBTIDOS VIA SÍNTESE
HIDROTÉRMICA ASSISTIDO POR SONIFICAÇÃO QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química de Materiais.

FRANCISCO XAVIER NOBRE
Mestrando

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

Manaus-AM
Janeiro/2016

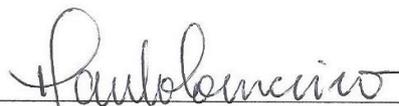
“Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de tungstatos de prata obtidos via síntese hidrotérmica assistido por sonificação química”

Francisco Xavier Nobre

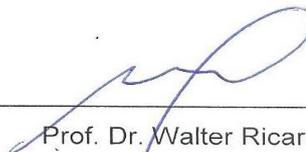
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 27 de janeiro de 2017.

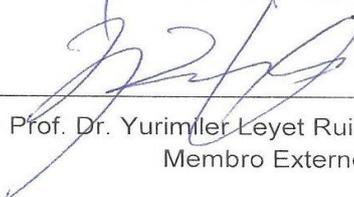
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Walter Ricardo Brito
Membro UFAM.



Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz
Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 27 de janeiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por oportunizar o direito à vida, proporcionando dia após dia, o amor, carinho, força de vontade, determinação e proteção, principalmente nas viagens de barco realizadas durante o curso de mestrado.

Agradeço à minha família, Gleyson Xavier e Vitor Xavier em especial as mães (Francisca Xavier, Vicentina Xavier, Nanci Xavier, Joana Gomes e Domingas silva) e Pais (João Ribeiro - *in memorian*, Aristeu Medeiros, Narcélio Araújo, Carlos Cesário e José Milton Matos) por acreditarem em minha pessoa e depositarem a felicidade e o amor diário em minha vida.

A família Jataí: Sunamita, Neto e Adam, especialmente Ana Paula, a qual dividi dias difíceis, compartilhando o amor e o companheirismo frente a batalha enfrentada semanalmente, proporcionando-me o amor e o carinho do qual jamais irei esquecer.

Ao meu admirável orientador e amigo, Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, por ter depositado confiança e ter acreditado no meu potencial mesmo sabendo das adversidades enfrentadas semanalmente para cursar o mestrado. Aos integrantes do grupo de Pesquisas em Físico-Química da UFAM: Rosane (índia), Vera, Mateus, Alexandre, Rosângela, Grazielle, Ranna, Jucilene, Isadora e Luiz, pela ajuda e o agradável convívio com todos vocês.

Aos amigos(as) de graduação: Victória Bastos, Lucas Siqueira, André Silva, Mikael Albuquerque, Lucio Lauro, André Lima, Giancarlos, Edgar Júnior, Ludyane Nascimento, Alan Icaro, Hudson Gomes, Roberta Yonara, Gabriella Barroso, Ainara Priscila, Maikon, Emilio Henrique, Raimundo Marques, Guilherme Gomes e Guilherme Mota.

Aos amigos de trabalho do IFAM Campus Coar e Prédio Jambalaya: Humberto (amigão), André Laranjeiras, Dayana Souza, Pedro Issa, Ezequiel, Cleverton (Dinho), Edson Aguiar, Jhonatas Geisteira, Dona Fátima, Sr. Evandro, Michele, Rosa Priscila, Arina e Marinalva, pelas brincadeiras e momentos de descontração que minimizaram o cansaço e tornaram ausente os dias tristes.

Aos amigos do curso de mestrado, em especial à Robson Dantas e família, Kamila Pereira e Wanisson Pessoa, pelo conhecimento compartilhado e ajuda nos momentos difíceis desta caminhada.

Aos docentes que compõem o quadro efetivo do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, em especial aos Professores(as) Doutores(as): Paulo Couceiro, Walter Ricardo, Roberto Castilho, Luiz de Souza, Neila Braga, Kelson Mota, Renato Henriques e Marcos Machado.

Ao grupo Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, pelo suporte físico e caracterização realizadas, em especial a Prof. Dra. Maria Rita de Moraes pela atenção e apoio disponibilizado.

Ao Laboratório de pesquisas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de materiais pelas análises de Fluorescência e suporte físico proporcionado, em especial ao Prof. Dr. Ayrton Brandim.

Ao Laboratório de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, em especial, ao admirável Prof. Dr. Laécio Cavalcante, pelas medidas de FTIR, UV-Vis, e suporte físico disponibilizado para realização de sínteses.

Ao Laboratório de Física dos materiais – FisMat, da Universidade Federal do Piauí, em especial aos Professores: Dr. Eroni Santos e Dr. Bartolomeu Viana, pelas medidas de Raman, como também, suporte físico disponibilizado.

Ao Laboratório de microscopia do Instituto de Nacional de Pesquisas – INPA, em especial a técnica Jaqueline pelas micrografias.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato e ao Laboratório de Pesquisas em Materiais do Instituto Federal do Amazonas, campus Manaus Distrito Industrial, pelas medidas de difração de raios X.

“Às vezes é difícil acreditar
Não tem palavras que possam confortar
Não tem peito que possa comportar
Vejo como se fosse um rolê e do nada você fosse voltar.”
Emicida

RESUMO

O presente trabalho versa sobre a obtenção de tungstatos de prata (Ag_2WO_4) obtidos pelo método hidrotermal assistido por sonificação química sob temperatura constante de 140 °C, durante 1 (SQ+HC-1h), 6 (SQ+HC-6h), 12 (SQ+HC-12h) e 24 h (SQ+HC-24h) de síntese, comparando-os com as amostras sintetizadas somente utilizando o método sonoquímico (SQ) e hidrotermal nos mesmos tempos de síntese (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e temperatura. Os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo método de Rietveld confirmaram a presença das fases alfa, beta, gama de tungstatos de prata e uma fase não identificada para as amostras SQ, para a amostra SQ+HC-1h houve somente a presença da fase alfa e resquício da fase não identificada. Para as demais amostras identificou-se a fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, como sendo a única fase presente na composição. A espectroscopia vibracional realizada na região do infravermelho e Raman, confirmaram os modos ativos correspondentes a fase alfa corroborando com as informações apresentadas por DRX. A caracterização no UV-vis por reflectância difusa tornou possível calcular a energia (E_{gap}) das amostras sintetizadas, obtendo o menor valor para a amostra HC-1h ($E_{gap} = 3,04$ eV), como resultado das distorções dos clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_y]$, $y = 2, 4, 6$ e 7 , presentes. O resultado para a composição dos metais presentes por FRX confirmou a deficiência de átomos de prata (Ag) na composição, aproximando-se do valor teórico (Ag_2WO_4) as amostras SQ+HC-12h ($\text{Ag}_{1,96}\text{W}_{1,02}\text{O}_4$) e HC-1h ($\text{Ag}_{1,96}\text{W}_{1,02}\text{O}_4$). O estudo catalítico realizado com a finalidade de degradar a molécula do corante Rodamina B (RhB) em solução aquosa na presença de radiação UV_C, revelou para o equilíbrio de adsorção utilizando a agitação magnética o melhor desempenho para a amostra SQ+HC-12h, verificando percentual de degradação, constante de velocidade aparente (k_{app}) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 48,2 %, $55,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e 125,8 min, respectivamente. Quando realizado os ensaios catalíticos adotando-se a agitação por sonificação química a amostra HC-6h, desempenhou a melhor performance catalítica, degradando 80,3 % da concentração do corante, obtendo valor da constante de velocidade aparente (k_{app}) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de $112,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e 61,8 min, respectivamente.

Palavras chave: Óxidos bimetálicos, caracterização, efluentes têxteis e catalisadores.

ABSTRACT

In this work was obtained silver tungstates (Ag_2WO_4) using the hydrothermal (HC) method assisted by sonochemistry (SQ) at a constant temperature of 140 °C for 1 (SQ + HC-1h), 6 (SQ + HC-6h), 12 (SQ + HC-12h) and 24 h (SQ + HC-24h) of synthesis, comparing them with the sonochemistry (SQ) and hydrothermal method at the same time of synthesis (HC-1h, HC-6h, HC-12h and HC-24h) and temperature. The results obtained by X-ray diffraction (XRD) and structural refinement by the Rietveld method confirm a phase mixing for SQ, and SQ + HC-1h samples. For the other samples, was identified the α - Ag_2WO_4 , as a single present in the composition. Infrared spectroscopy performed in the infrared region and Raman, confirmed the active modes corresponding to the α - Ag_2WO_4 , great agreement with XRD analysis. The diffuse reflectance by UV-vis were obtained the energy (E_{gap}) of the synthesized samples, obtaining the lowest value for the sample HC-1h ($E_{gap} = 3.04$ eV), derived from distortions of the clusters $[\text{WO}_6]$ and $[\text{AgO}_y]$, $y = 2, 4, 6$ and 7 , present. The result for the composition of the metals (Ag and W) present by X-ray fluorescence was confirmed the silver (Ag) atoms deficiency in the composition, approaching the theoretical value (Ag_2WO_4) of the samples SQ + HC-12h ($\text{Ag}_{1.96}\text{W}_{1.02}\text{O}_4$) and HC-1h ($\text{Ag}_{1.96}\text{W}_{1.02}\text{O}_4$). The catalytic study was carried monitoring of degrading the Rhodamine B (RhB) dye molecule in aqueous solution in the presence of UV_C radiation, revealed to the adsorption equilibrium using the magnetic stirring the best performance for the sample SQ+HC-12h, checking percentage of degradation, apparent velocity constant (k_{app}) and *half-life* time ($t_{1/2}$) of 48.23 %, $55.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ and 125.8 min, respectively. When the catalytic tests were carried out by chemical sonification, the HC-6h sample performed the best catalytic performance, degrading 80.3 % of the dye concentration, obtaining the apparent velocity constant (k_{app}) and *half-life* time ($t_{1/2}$) of $112.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ and 61.8 min, respectively.

Key-Words: Oxides, characterization, dye pollutants and catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processamento têxtil do algodão, adaptado de Machado (2007).	28
Figura 2. Estrutura química da Rodamina B (RhB).	30
Figura 3. Estrutura química do corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR).	32
Figura 4. Perfil energético para reação processada na presença e ausência de catalisador, adaptado do Atkins (2003).	34
Figura 5. Modelo de estrutura de bandas para materiais metálicos (metal), semimetais, semicondutores e isolantes, adaptado de Gollino (2015).	36
Figura 6. Mecanismo de excitação e recombinação dos elétrons nos semicondutores, adaptado de Oliveira e colaboradores (2013).	37
Figura 7. Estrutura da cela unitária e cluster's do α -Ag ₂ WO ₄ .	42
Figura 8: Estrutura da cela unitária do β -Ag ₂ WO ₄ , adaptado de LEMOS e colaboradores (2016).	43
Figura 9. Formação das bolhas mediante o mecanismo de cavitação nos líquidos, adaptado de Pokhrel e colaboradores (2016).	46
Figura 10. Resultado da pesquisa do número de artigos publicados na base de dados <i>Science Direct</i> no período de 2000 a 2016.	47
Figura 11. Sistema hidrotermal utilizado no presente trabalho, composto por um copo de teflon e sua tampa (a) e cilindro de aço inox (b).	49
Figura 12. Resultado da pesquisa do número de artigos publicados com o termo <i>hydrothermal</i> na base de dados <i>Science Direct</i> no período de 2000 a 2016.	50
Figura 13. Esquema do procedimento de síntese empregado para obtenção as amostras de catalisadores.	52
Figura 14. Espectrofotômetro RAMAN da Bruker, modelo SENTERRA, com sistema confocal.	53
Figura 15. Espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo IRTracer-100.	54
Figura 16. Microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo LEO435VP.	54
Figura 17. Espectrofotômetro UV-vis da marca SHIMADZU, modelo UV-3600.	55
Figura 18. Difratorômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser.	56
Figura 19. Aparato utilizado nos ensaios fotocatalíticos.	57
Figura 20. Espectrofotômetro UV-vis da marca Thermo Scientific TM , modelo GENESYS 10S.	58
Figura 21. Esquema do procedimento de síntese das amostras SQ, HC-1h, HC-6h, HC-12, HC-24h, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	60
Figura 22. Difração de raios X da amostra sintetizada pelo método SQ.	61
Figura 23. Difratorograma das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, obtidas sob temperatura constante de 140 °C.	62

Figura 24. Resultado do refinamento Rietveld das amostras HC-1h (a), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), a partir dos dados de difração.	63
Figura 25. Difratoogramas das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, obtidas sob temperatura constante de 140 °C.	65
Figura 26. Resultado do refinamento Rietveld das amostras SQ+HC-1h (a), SQ+HC-6h (b), SQ+HC-12h (c) e SQ+HC-24h (d), a partir dos dados de difração.	68
Figura 27. Espectro de infravermelho (FTIR) da amostra SQ.	72
Figura 28. Espectro Raman da amostra SQ.	73
Figura 29. Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.	74
Figura 30. Espectros Raman das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, no intervalo entre 50 à 450 cm^{-1} (a) e 450 à 950 cm^{-1} (b).	76
Figura 31. Espectros FTIR das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	77
Figura 32. Espectros Raman das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h no intervalo entre 50 a 450 cm^{-1} (a) e 450 a 950 cm^{-1} (b).	78
Figura 33. Massa percentual de prata (Ag) e tungstênio (W) na composição das amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	80
Figura 34. Massa percentual de prata (Ag) e tungstênio (W) na composição das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.	81
Figura 35. Espectro UV-vis por reflectância difusa da amostra SQ.	84
Figura 36. Espectros de UV-vis por reflectância difusa das amostras HC-1h (a), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d).	84
Figura 37. Espectros de UV-vis por reflectância difusa das amostras SQ+HC-1h (a), SQ+HC-6h (b), SQ+HC-12h (c) e SQ+HC-24h (d).	86
Figura 38. Micrografias da amostra SQ: panorâmica (a) e ampliada (b).	87
Figura 39. Histograma da distribuição em função da frequência para o tamanho dos microcristais da amostra SQ: comprimento (a) e largura (b).	88
Figura 40. Micrografias das amostras: SQ+HC-1h (a-b); SQ+HC-6h (c-d); SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24h (g-h), panorâmica e ampliada respectivamente.	89
Figura 41. Histograma da distribuição em função da frequência do tamanho dos microcristais para as amostras: SQ+HC-1h (a-b); SQ+HC-6h (c-d); SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24h (g-h), comprimento e largura, respectivamente.	91
Figura 42. Micrografias das amostras: HC-1h (a-b); HC-6h (c-d); HC-12h (e-f) e HC-24h (g-h), panorâmica e ampliada respectivamente.	93
Figura 43. Histograma da distribuição em função da frequência do tamanho dos microcristais para as amostras: HC-1h (a-b); HC-6h (c-d); HC-12h (e-f) e HC-24h (g-h), comprimento e largura respectivamente.	95
Figura 44. Ensaio fotocatalítico na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras SQ (b), SQ+HC-1h (c), SQ+HC-6h (d), SQ+HC-12h (e) e SQ+HC-24h (f), utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.	97

Figura 45. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.	98
Figura 46. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	99
Figura 47. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h (b), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.	100
Figura 48. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.	101
Figura 49. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.	102
Figura 50. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras SQ (b), SQ+HC-1h (c), SQ+HC-6h (d), SQ+HC-12h (e) e SQ+HC-24h (f), utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.	105
Figura 51. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.	106
Figura 52. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	106
Figura 53. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h (b), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.	108
Figura 54. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.	109
Figura 55. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.	110
Figura 56. Esquema de degradação da molécula do corante RhB em compostos intermediários antecedendo a total mineralização, adaptado de Gu e colaboradores (2015).	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros orgânicos e valores máximos de permitidos para lançamentos em cursos d'água, adaptado da Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011.....	25
Tabela 2. Unidades fabris e número de empregos gerados nos anos de 2000 e 2007, por regiões brasileiras. Adaptado de COSTA e ROCHA, 2009.....	26
Tabela 3. Consumo de água por setor de atividade, adaptado de Twardokus (2004). ...	27
Tabela 4. Principais características do corante Rodamina B (RhB) (SYGMA-ALDRICH, 2016).....	31
Tabela 5. Características do corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR).	33
Tabela 6. Fases, propriedades/aplicações, método de síntese e respectivas referências relacionando os tungstatos de prata.	44
Tabela 7. Termos e frequências correlatos com o método sonochemistry. Disponível em http://www.sciencedirect.com/ , acessado em Junho de 2016).	47
Tabela 8. Termos e frequência para pesquisa realizada com a palavra <i>Hydrothermal</i> . Disponível em http://www.sciencedirect.com/ ; acessado em Junho de 2016.	50
Tabela 9. Reagentes, fórmula, pureza e fabricantes.	51
Tabela 10. Valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume de célula unitária (V), qui-quadrado (χ^2) e <i>goodnes of fit</i> (S) para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.	64
Tabela 11. Resultados obtidos para as posições atômicas (x , y e z), wyckoff, sítios e parâmetros R de concordância (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) a partir do refinamento Rietveld das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.....	66
Tabela 12. Valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume de célula unitária (V), qui-quadrado e <i>goodnes of fit</i> (S) para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.	69
Tabela 13. Resultados obtidos para as posições atômicas (x , y e z), wyckoff, sítios e parâmetros R de concordância (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) a partir do refinamento Rietveld das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.....	70
Tabela 14. Número de onda dos modos IV ativos das amostras sintetizadas (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e referências.	75
Tabela 15. Número de onda dos modos Raman ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.	77
Tabela 16. Número de onda dos modos IV ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.	78
Tabela 17. Número de onda dos modos Raman ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.	79
Tabela 18. Massa percentual dos metais prata (Ag) e tungstênio (W) presentes nas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, e fórmulas estequiométricas.	80
Tabela 19. Percentagem dos metais prata (Ag) e Tungstênio (W) presentes nas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, e fórmulas químicas.	82

Tabela 20. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.	99
Tabela 21. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.	102
Tabela 22. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.	107
Tabela 23. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e desvio padrão para o ajuste do coeficiente linear.	110

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- R_{∞} – Absorção infinitesimal da radiação por uma amostra em função do padrão
- θ – Ângulo de difração
- α, β e γ – Ângulos internos da célula unitária
- RBBR – Azul Brilhante de Remazol R
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de valência
- h^+ – Buracos
- U, V e W – Coeficientes da função de largura de linha à meia altura (equação de Cagliotti)
- λ – Comprimento de onda
- C_0 – Concentração inicial
- C_e – Concentração no equilíbrio de adsorção
- K_C – Constante de velocidade limite
- K_r – Constante de velocidade para a adsorção
- Dye – Corante
- DBO – Demanda Biológica de Oxigênio
- dC – Derivada da concentração
- dt – Derivada do tempo
- DRX – Difração de Raios X
- MnO_2 – Dióxido de manganês
- ZrO_2 – Dióxido de zircônio
- e^- – Elétron
- E_a – Energia de ativação
- E_{gap} – Energia do *band gap*
- R_p – Factor R de perfil
- α - Ag_2WO_4 – Fase alfa de tungstato de prata
- β - Ag_2WO_4 – Fase beta de tungstato de prata
- γ - Ag_2WO_4 – Fase gama de tungstato de prata
- R_e – Fator R esperado
- R_w – Fator R peso esperado
- FRX – Fluorescência de Raios X
- $h\nu$ – Fóton de energia

- S – *Good of fitness*
 HC – Hidrotermal convencional
 IV – Infravermelho
 ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*
 Y_{obs} – Intensidade experimental
 Y_{calc} – Intensidade teórica
 LH – Langmuir Hinshelwood
 LED – *Light Emitting Diode*
 Fe_2O_3 – Óxido de ferro (hematita)
 Ag_2O – Óxido de prata
 TiO_2 – Óxido de titânio
 ZnO – Óxido de zinco
 $R\%$ – Percentagem de reflectância
 H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio
 PQ – Precipitação química
 POA – Processos Oxidativos Avançados
))) – Propagação das ondas ultrassônicas
 χ^2 – Qui-quadrado
 $HO\bullet$ – Radicais hidroxilas
 @ – Representa a ancoragem na superfície
 $Y_{obs} - Y_{cal}$ Resíduo
 RhB – Rodamina B
 SQ – Sonoquímico
 SQ+HC – Sonoquímico assistido por hidrotermal convencional
 T – Temperatura
 t – Tempo
 WO_3 – Trióxido de tungstênio
 ΔG – Variação da energia livre de Gibbs
 ΔH – Variação da entalpia
 ΔS – Variação da entropia
 v – Velocidade de reação
 v_0 – Velocidade de reação inicial
 v_e – Velocidade de reação no equilíbrio

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. <i>Geral</i>	22
2.2. <i>Específicos</i>	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. <i>Impactos Ambientais</i>	23
3.2. <i>Indústria Têxtil</i>	25
3.3. <i>Processamento Têxtil</i>	27
3.3.1. <i>Corantes Têxteis</i>	29
3.3.1.1. <i>Rodamina B (RhB)</i>	30
3.3.1.2. <i>Remazol Brilhante Blue R (RBBR)</i>	32
3.4. <i>Fotocatálise</i>	33
3.5. <i>Modelos Cinéticos</i>	37
3.6. <i>Tungstato de Prata (Ag₂WO₄)</i>	40
3.7. <i>Métodos Convencionais de Síntese de Catalisadores Inorgânicos</i>	44
3.7.1. <i>Sonoquímica</i>	45
3.7.2. <i>Hidrotermal Convencional</i>	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. <i>Reagentes</i>	51
4.2. <i>Síntese dos Catalisadores de Ag₂WO₄</i>	51
4.3. <i>Caracterização dos Catalisadores de Ag₂WO₄</i>	53
4.3.1. <i>Espectroscopia RAMAN</i>	53
4.3.2. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform infrared spectroscopy – FTIR)</i>	53
4.3.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	54
4.3.4. <i>Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa</i>	55
4.3.5. <i>Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	55
4.3.6. <i>Refinamento Rietveld</i>	56

4.4. Ensaio Fotocatalítico	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1. Síntese das amostras pelo método sonoquímico (SQ), Hidrotermal convencional (HC) e combinação dos dois respectivos métodos (SQ+HC)	59
5.2. Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld.....	60
5.3. Caracterização vibracional: Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (IVTF) e espectroscopia RAMAN	72
5.4. Caracterização elementar por fluorescência de raios X (FRX).....	79
5.5. Análise por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa.....	82
5.6. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura	86
5.7. Ensaio catalítico na fotodegradação do corante RhB em solução aquosa.....	96
5.7.1. Metodologia adaptada de Roca e colaboradores (2015).....	96
5.7.2. Metodologia adaptada de Cavalcante e colaboradores (2013).....	103
6. CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1. INTRODUÇÃO

A demanda por produtos de bens e de consumo, principalmente oriundos da indústria têxtil, tem sido uma das principais matrizes econômicas em muitos países, compondo uma importante parcela na economia brasileira. No entanto, a tendência atual busca utilizar processos que visem minimizar os impactos ambientais, dos quais são constantemente questionados no que se refere ao tratamento de resíduos gerados no processamento têxtil.

A manufatura das fibras naturais ou sintéticas, exigem grandes quantidades de água nas etapas de tingimento, uma vez que, introduzem corantes orgânicos e organometálicos no processo de coloração das fibras em meio aquoso gerando resíduos na forma de soluções.

Os corantes utilizados pela indústria têxtil, exibem considerável nível de toxicidade, e que, ao serem descartados sem o prévio tratamento, podem alcançar os mananciais hídricos de superfície, afetando o equilíbrio dos ecossistemas presentes, consistindo de elevado potencial cancerígeno, principalmente para os organismos que utilizem destes, na hidratação por ingestão.

Nas atribuições da Resolução N° 237/1997 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), exige o comprometimento de qualquer empreendimento e/ou atividade de beneficiamento, tingimento, acabamento e estamparia de fibras, responsabilizando-os pelos níveis de resíduos produzidos e os impactos ecológicos gerados pelo negligenciamento dos limites de contaminantes estabelecidos.

Assim, buscando viabilizar processos, métodos e técnicas que auxiliem às indústrias têxteis no cumprimento da legislação específica, muitos grupos de pesquisas nacional e internacional, têm ampliado esforços e intensificado as pesquisas que proporcionem a purificação de efluentes contaminados. Neste contexto, a utilização da catálise heterogênea, tornou-se uma das promissoras técnicas de purificação de água e ar contaminados, degradando moléculas orgânicas e organometálicas em produtos e subprodutos não tóxicos ao meio ambiente.

A catálise iniciada por radiação eletromagnética denominada fotocatalise, investiga o potencial catalítico de materiais, em totalidade, empregando semicondutores

inorgânicos, sejam estes, suportados ou não em uma matriz, que possam ser aplicados na degradação de compostos orgânicos ou organometálicos em meio aquoso.

O mecanismo de excitação/recombinação realizado por elétrons (e^-) contidos nos orbitais é verificado quando irradia-se um semicondutor com energia de magnitude igual ou superior ao do valor do *band gap*, correspondente ao intervalo entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), tornando-se possível, o surgimento de buracos (h^+). Estes oxidam as moléculas de água (H_2O) presentes no meio, resultando em radicais hidroxilos (HO^\bullet), espécies altamente instáveis, que reagem com as moléculas orgânicas quebrando-as em unidades de menor massa molecular.

A eficiência na atividade fotocatalítica consiste de uma série de fatores tais como: área superficial; nível de organização do sistema cristalino; defeitos no cristal e *band gap*. Os óxidos metálicos são destaque na aplicação em sistemas fotocatalíticos, devido apresentarem larga faixa de comprimento de onda de absorção da radiação eletromagnética, inclusive no visível, como também, facilidade de obtenção por métodos convencionais de síntese, serem de baixo valor comercial relacionado com outros processos, possibilidade de reutilização e pequeno valor de *band gap* (+2,0 a +3,5 eV).

Nas últimas décadas houve um crescente aumento de publicações científicas reportando estudos relacionando as propriedades ópticas, eletrônicas e morfológicas do dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3), trióxido de tungstênio (WO_3) e trióxido de molibdênio (MoO_3). A obtenção destes, seguido de dopagem ou mistura de metais, também tem desempenhando propriedades de grande interesse industrial, destacando-se neste contexto, os polimorfos do tungstato de prata (Ag_2WO_4) e molibidatos de prata (Ag_2MoO_4).

Diante ao exposto, no presente trabalho de dissertação sintetizou-se tungstato de prata (Ag_2WO_4), utilizando o método hidrotérmico convencional (HC), sonificação química (SQ) e hidrotérmico assistido por ultrassom (SQ+Hid), a temperatura de 140 °C, nos tempos de 1, 6, 12 e 24 h. A caracterização desses materiais consistiu de estudo estrutural por difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld, morfológico por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos modos vibracionais na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) e espectroscopia RAMAN, e eletrônica na região do Ultravioleta-visível por refletância difusa. Por fim, a performance

catalítica na fotodegradação de moléculas orgânicas de interesse (Rodamina B – RhB) em solução aquosa, utilizando radiação artificial com comprimento de onda de 253,7 nm (UVc).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar tungstatos de prata (Ag_2WO_4) pelo método hidrotérmico convencional, sonoquímico e hidrotermal convencional assistido por sonificação química, a temperatura de 140 °C, nos intervalos de tempos de 1, 6, 12 e 24 h, visando aplicação na purificação de efluentes contendo moléculas orgânicas (RhB) mediante Processo Oxidativo Avançado (POA) por fotocatalise heterogênea.

2.2. Específicos

- Sintetizar pelos métodos hidrotérmico convencional e sonificação química os tungstatos de prata (Ag_2WO_4) a temperatura de 140 °C nos tempos de 1, 6, 12 e 24 h (CAVALCANTE *et al.*, 2012);
- Caracterizar os materiais pelas seguintes técnicas analíticas: (i) Área Superficial Específica e Porosidade - BET; (ii) Espectroscopia RAMAN; (iii) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); (iv) Fluorescência de Raios X (FRX); (v) Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó e (vi) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar o refinamento estrutural dos microcristais a partir dos dados de DRX pelo método de Rietveld, utilizando o FullProf Suite Program (3.0.0), software de domínio público;
- Investigar a performance fotocatalítica dos catalisadores obtidos, na presença de soluções de concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (4,78 ppm) dos corantes Rodamina B (RhB), utilizando sistema fotocatalítico atribuindo ao meio reacional, radiação artificial com comprimento de onda de 253,7 nm (UV_C).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Impactos Ambientais*

No século atual, o ser humano tem se deparado com a busca por fontes renováveis de energia, intensificação das propostas ecológicas nas diversas áreas da tecnologia e principalmente, quanto ao uso racional da substância essencial para a permanência da vida no planeta, ou seja, a água.

O mecanismo industrial de produção, iniciado no século XVIII, tornou-se o marco para o desenvolvimento tecnológico atual e padrões de vida humano. Ao longo das últimas décadas, houve o surgimento de diversos fenômenos ambientais, resultantes do desequilíbrio ambiental, causado pelo acúmulo de poluentes no meio ambiente (GOLVEIA, 2012).

Dentre os principais compostos poluidores estão os clorofluorcarbonos (CFC's) e derivados do petróleo, podendo ser destacados os compostos sulfurados, principalmente o gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e compostos nitrogenados (NO e NO_2). Uma vez na atmosfera, estes gases causam não somente a destruição da camada de ozônio, como também, reagem com o vapor de água, resultando na formação de compostos ácidos, alterando assim, a escala natural de pH das chuvas regulares (SILVA *et al.*, 2009).

A alteração dos fatores associados ao desenvolvimento e permanência de certos organismos em um determinado ecossistema, não somente, leva ao desequilíbrio dos nichos presentes, como também, pode extinguir diversos organismos que dependem direta ou indiretamente do equilíbrio natural pré-estabelecido.

Estudos realizados por Cunha e colaboradores (2009), reportaram a acidificação das águas precipitadas entre os anos de 1992 e 2007, no município de Passo Fundo - RS, verificadas mediante análises dos resultados, que houve a tendência anual de redução do *pH* em 0,023, passando de 6,1 para 5,6. A referida variação do pH, segundo o autor, não seria capaz de modificar significativamente o ecossistema, mas ressalta que, na região estudada, não há atividade industrial considerada, prevalecendo, portanto, a atividade agrícola.

O destino dos resíduos sólidos e líquidos têm sido amplamente discutidos por meio de políticas públicas no contexto social atual, buscando viabilizar a reciclagem e armazenamento correto em locais apropriados. No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), antes apresentada pela Lei N° 9.605/1998, alterada para a Lei N° 12.305/2010, exige o comprometimento dos órgãos federal, estadual e municipal em minimizar os impactos ecológicos, incumbindo-os de fiscalizar os sujeitos geradores de resíduos, responsabilizando, portanto, às indústrias no que se refere o tratamento dos resíduos produzidos por si próprios.

A legitimidade apresentada na redação do Decreto N° 24.643, de julho de 1934, que decretou o código das águas, mais especificamente no Livro II, Título VI, nos Artigos 109, 110 e 111, estabelece que, deve haver a obrigação, bem como, à responsabilidade criminal, para pessoas físicas ou jurídicas, que por consequência contaminem afluentes, cursos ou quaisquer reservatórios hídricos, ou ainda, prejudicarem à terceiros, que necessitem destes para sobreviverem.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, que complementa a Resolução N° 356/2015, dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes (Seção II), especificamente no Artigo 16, que deve ser obrigatório as seguintes condições:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação da temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C, no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹, em teste de 1 h em cone *Inmhoff*¹. Para os lançamentos em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas:

¹ Método utilizado para determinar sólidos sedimentáveis com o auxílio de um cone graduado, obtendo por fim, a razão da quantidade de material sedimentado em unidade de mg, contido numa certa quantidade de volume em L em função do tempo de sedimentação por hora.

- (i) óleos minerais: até 20 mg L⁻¹;
- (ii) óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹;
- f) Ausência de materiais flutuantes;
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO após 5 dias a 20 °C): remoção mínima de 60 % de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

No que se refere ao lançamento de compostos orgânicos, conteúdo essencial para discussões futuras, inerentes ao presente estudo científico, o referido conselho (CONAMA), apresenta os limites estabelecidos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros orgânicos e valores máximos de permitidos para lançamentos em cursos d'água, adaptado da Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011.

Parâmetro Orgânico	Valor Máximo (mg L ⁻¹)
Benzeno	1,2
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1,0
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirinas)	0,5
Tetracloroeto de carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Tolueno	1,2
Xileno	1,6

Ahmed e colaboradores (2011) reportam em seus estudos, a degradação de compostos orgânicos utilizando a fotocatalise heterogênea, ressaltando que, dentre os principais compostos orgânicos de alto potencial toxicológico e cancerígeno, estão os compostos azo e fenólicos, comuns em corantes orgânicos utilizados para tingir e colorir fibras naturais e sintéticas.

3.2. Indústria Têxtil

A indústria têxtil, em seu principal objetivo, busca mediante uma série de processos, tecer fios, visando a obtenção de tecidos e malhas, podendo estas, advir de matéria-prima natural: vegetais (algodão), animal (lã) ou mineral (amianto), como

também, utilizar de sínteses, no intuito de obter fibras sintéticas, tais como o *Nylon*[®], acrílico e poliéster (FLINKER *et al.*, 2005).

A tecelagem artesanal, embora difícil afirmar com precisão o surgimento na linha de tempo da evolução humana, tem sido comprovada sua utilização desde o período paleolítico, tendo em vista a descoberta de teares bastante rústicos em cavernas da Criméia (BOUCHER, 2010). Embora enfraquecida com o advento da tecnologia e os meios de produção industrializados, a prática de tecer fios, em maioria vegetal, ainda é cultuada por diversos povos, com a finalidade de obter artigos artesanais (pesca e armazenamento de alimento) ou vestuário (NEIRA, 2012).

Na década de 1950, houve uma considerável expansão da indústria têxtil, ocasionada pelas contribuições associadas às sínteses de fibras, produção mecanizada, novos métodos de tecelagem (*just-in-time*) e tinturaria, diversificando os produtos obtidos (UEDA, 2006). Neste âmbito, o setor têxtil destacou-se não somente na economia de países desenvolvidos, mas que também, representou considerável importância para a economia de países em desenvolvimento, reforçando, portanto, com o capital econômico (NEIRA, 2012).

No Brasil, a indústria têxtil teve importância significativa na economia nacional, sendo esta, pioneira no ramo industrial do país. A cadeia produtiva brasileira integrou empresas de pequeno e médio porte, em grande maioria, localizadas na região sudeste do país, seguido pela região sul e nordeste (COSTA e ROCHA, 2009). Na Tabela 2, encontram-se dispostos os valores de unidades fabris e número de empregos gerados nos anos de 2000 e 2007, revelando mediante análise, que o Sudeste liderou o *ranking*, seguido pelo Sul e Nordeste.

Tabela 2. Unidades fabris e número de empregos gerados nos anos de 2000 e 2007, por regiões brasileiras. Adaptado de COSTA e ROCHA, 2009.

Região	Unidades fabris instaladas			Número de empregados		
	2000	2007	% (2007)	2000	2007	% (2007)
Norte	57	38	0,8	3.591	4.372	1,3
Nordeste	408	327	7,3	47.660	45.841	13,4
Sudeste	2.817	2.475	55,3	200.356	174.713	51,2
Sul	1.101	1.554	34,7	80.851	109.935	32,2
Centro-Oeste	80	79	1,8	6.780	6.577	1,9
Total	4.463	4.473	100,0	339.238	341.438	100,0

O Estado de Santa Catarina é considerado o segundo maior polo têxtil da América Latina, responsável por aproximadamente 80 % da produção de artigos e utensílios de cama, banho, mesa e malharia, contribuindo com 10 % do faturamento nacional e 30 % do total de produtos importados (LEÃO *et al.*, 2002).

3.3. *Processamento Têxtil*

As fibras utilizadas no processamento têxtil, anteriormente mencionadas, podem advir de origem natural ou sintética, necessitando, portanto, de particularidades na manufatura destas, que por fim, resultam na etapa de acabamento. Para determinadas finalidades, têm-se fibras de características e propriedades que desempenham maior aplicabilidade. O algodão, fibra de origem vegetal, destaca-se por apresentar maciez e capacidade de sorção relativamente diferenciada ao comparados com outras fibras, tais como: acetato de celulose, poliéster, poliamida e lã (MACHADO, 2007).

O volume de água envolvido no processo de tingimento e preparação das fibras, compreende um dos principais problemas ambientais, tornando-se relativo quanto ao tipo de fibra, tecnologia empregada, dentre outros fatores.

Na Alemanha, uma tinturaria utiliza em média 80 L de água para cada 1 kg de malha, no entanto, países da América Latina extrapolam este valor, utilizando, portanto, de 150 L de água por 1 kg de malha em média, como resultado da ausência de maquinários sofisticados e fiscalização por parte dos órgãos competentes. Na Tabela 3, encontram-se dispostos o consumo de água e o intervalo de variação de consumo, por tipo de fibra, verificando, portanto, que os fios acrílicos, juntamente com o nylon e o algodão, são os que mais consomem água no processo (TWARDOKUS, 2004).

Tabela 3. Consumo de água por setor de atividade, adaptado de Twardokus (2004).

Tingimento	Variação de consumo de água (L kg⁻¹)	Consumo médio de água (L kg⁻¹)
Fios acrílicos e nylon	80 – 170	130
Fios acrílicos, nylon e algodão	130 – 350	180
Malha de algodão	80 – 160	120
Malha de algodão e poliéster	90 – 170	110
Tecido plano de algodão	85 – 130	110
Tecido plano de seda e viscose	80 – 150	100

O esquema proposto na Figura 1, mostra simplificada os processos envolvidos no beneficiamento do algodão pela indústria têxtil, para tanto, as linhas de cor azul representam as etapas que necessitam da adição de água, já as linhas de cor verde, correspondem às etapas que liberam resíduos, alcançando por fim uma unidade de tratamento de esgoto (ETE), ou informalmente, despejados nas redes de esgotos, que acabam por desaguar nos afluentes de rios, lagos e igarapés.

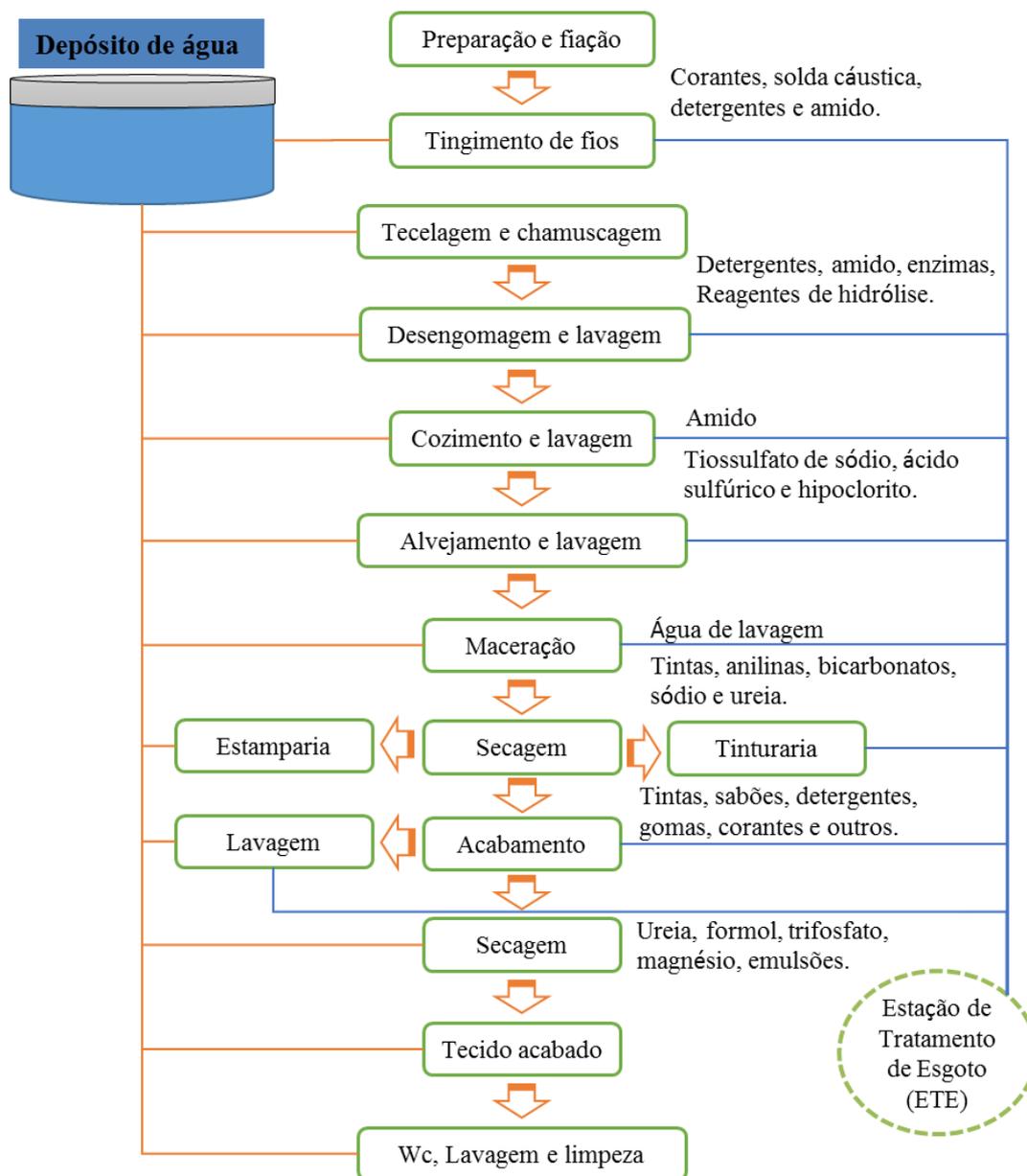


Figura 1. Esquema do processamento têxtil do algodão, adaptado de Machado (2007).

Em virtude da grande quantidade de água utilizada pela indústria têxtil, torna-se necessário o tratamento desses efluentes, bem como o reaproveitamento das águas resíduas, visando minimizar os impactos ambientais e os custos no processo. Finker e

colaboradores (2005), apontam para a importância não somente da reutilização de resíduos no estado líquido, como também, relacionados aos resíduos sólidos provenientes da indústria têxtil, propondo mediante o estudo realizado, a obtenção de compósitos a partir da combinação de fibras têxteis (resíduos) com fibras naturais.

3.3.1. Corantes Têxteis

A necessidade em obter alimentos e demarcação territorial levou ao aperfeiçoamento de estratégias e elaboração de utensílios, principalmente armas, que facilitassem a sobrevivência dos indivíduos na antiguidade, para tanto, a utilização de camuflagem, sons e armadilhas eram comumente praticadas. Neste contexto, surgiu curiosamente a preocupação em registrar os rituais ou qualquer outra forma de expressão de sentimentos destes povos, utilizando-se de gravuras, pinturas e artes rupestres, impressos com sangue, corantes extraídos de plantas e pigmentos derivados de minerais (ALVES *et al.*, 2011).

Corantes ou pigmentos são compostos de origem diversas (orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos), utilizados pela humanidade desde 3.000 a.C., verificando-se na atualidade, uma enorme variedade destes, proporcionado pelo avanço da química moderna (ABIQUIM, 2016). No fim do século XIX, surgiram as primeiras unidades de produção de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, e que, no século seguinte, grandes corporações migraram, instalando grandes unidades fabris no continente asiático, especificamente na China, Índia e Indonésia (ABIQUIM, 2014).

Torna-se difícil dizer com precisão quando o homem passou a utilizar corantes no processamento de tecidos, mas com certeza, foram utilizados em larga escala nas civilizações egípcias. No Brasil, a forte relação com corantes de origem vegetal resultou até mesmo no nome do próprio país, tendo em vista a extração do pigmento *brasilina*, de cor vermelho intenso, da árvore pau-brasil (DALLAGO *et al.*, 2005).

Os corantes têxteis são compostos que possuem na cadeia carbônica, um ou mais grupos cromóforos, sendo estes, responsáveis pela coloração característica, tidos como resposta, às transições eletrônicas quando absorvem radiação eletromagnética. A outra parte da cadeia carbônica é geralmente atribuída a função de fixação do corante na fibra a ser tingida, para tal finalidade, verifica-se da presença de diversos grupos, tais como, hidroxilos, amínicos, sulfonados, azo, antraquinonas, dentre outros (KUNZ *et al.*, 2001).

A estrutura química presente nos corantes têxteis confere alta estabilidade química no processo natural de degradação destas moléculas, o que os tornam um problema ambiental quando despejados de forma incorreta em ambientes aquáticos, alterando assim, a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), índice de transmitância da luz, pH e conferindo riscos toxicológicos, como também, cancerígenos (BRUNELLI *et al.*, 2009).

Almeida e colaboradores (2004) comentam em seu estudo sobre a importância do tratamento de efluentes têxteis, tendo em vista do elevado risco toxicológico para organismos aquáticos, tais como: peixes e animais que se alimentam destes, devido ao efeito acumulativo ao longo da cadeia alimentar.

3.3.1.1. Rodamina B (RhB)

O Rodamina B (RhB), apresentado na Figura 2, é um corante de natureza catiônica, quando em solução aquosa exibe coloração rosa intenso de absorção máxima nos comprimentos de onda entre 542 a 544 nm.

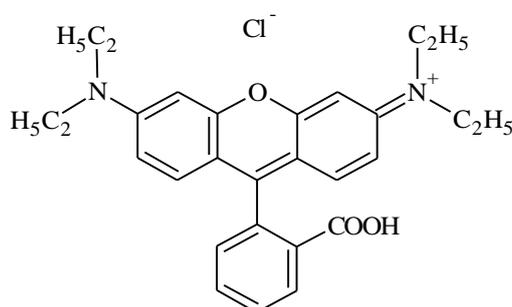


Figura 2. Estrutura química da Rodamina B (RhB).

Nas últimas décadas, tem sido largamente empregado como padrão em testes catalíticos (SILVA *et al.*, 2013), marcadores de células tronco (MIYAKI *et al.*, 2012), padrão analítico em testes espectrofotométricos na determinação de hipoclorito (PASHA e NARAYANA, 2007), componente básico para a obtenção de células eletroquímicas (YARIA *et al.*, 2013) e indústria têxtil.

As informações adicionais referentes ao corante RhB são apresentadas na Tabela 4, nesta e na Figura 2, observa-se a presença de grupos cromóforos do tipo benzênicos, sendo estes, os responsáveis pelas transições eletrônicas do qual resultam na colocação característica do composto.

Tabela 4. Principais características do corante Rodamina B (RhB) (SYGMA-ALDRICH, 2016).

Característica	Rodamina B
Código comercial	CI 45107
Cromóforo	Anéis benzênicos
Classe	Xanteno
Fórmula química	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Massa molecular	$479,01 \text{ g mol}^{-1}$
Absorbância máxima no comprimento de onda	542-544 nm

Legenda: CI - Color Index.

Devido as implicações ecológicas causadas pelo descarte inadequado do RhB, ou ainda que, ocasionado pela manipulação inapropriada deste corante, diversos grupos de pesquisa têm intensificado o desenvolvimento de métodos e técnicas que viabilizem a adsorção e/ou degradação empregando a fotocatalise, métodos físicos e químicos de purificação.

Machado e colaboradores (2012) reportam a toxicidade do RhB, e de outros corantes usualmente utilizados pela indústria têxtil, ressaltando do risco aos seres humanos e outros animais passíveis de contaminação por resíduos contendo este composto, podendo causar irritação nos olhos, náuseas e complicações respiratórias, recentemente verificado potencial carcinogênico e neurotoxicidade.

O emprego de catalisadores visando a degradação do RhB em solução aquosa, tem sido frequentemente reportado, destacando-se aplicações com os catalisadores: dióxido de titânio - TiO_2 (SILVA *et al.*, 2013), trióxido de tungstênio - WO_3 (CERVANTES *et al.*, 2009), óxido de ferro e cério - $CeFe_2O_4$ (CHOI *et al.*, 2015), óxido de zinco - ZnO (LOPES *et al.*, 2015) e recentemente tungstato de prata - Ag_2WO_4 (ROCA *et al.*, 2015).

Estudos realizados por Almeida e colaboradores (2012) apresentam o mecanismo de fotodegradação do RhB em solução aquosa utilizando radiação UV_C , catalisada por microcristais de tungstato de manganês ($MnWO_4$), obtidos por diferentes métodos de síntese, bem como a eficiência no processo, ao descolorir 50 mL da solução de RhB a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (4,72 ppm), em 90 min de atividade catalítica na presença de radiação UV_C .

3.3.1.2. Remazol Brilhante Blue R (RBBR)

O corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR), também conhecido por azul reativo 19, é amplamente empregado pela indústria têxtil, com a finalidade de colorir tecidos do tipo *Jeans*, devido ao baixo valor comercial, a coloração azul intensa e concentrar maior percentual de fixação ao comparado com outros corantes utilizados para mesma finalidade.

A fixação do RBBR na fibra, envolve reações diretas dos grupos reativos do tipo sulfato-etilsulfônico ($\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$), uma vez que, em solução, hidrolisam-se à vinil sulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$), susceptíveis à reagirem com grupos aminos, proteicos ou celulósicos, presentes na fibra através de ligações covalentes (CATANHO *et al.*, 2006).

A estrutura química do RBBR e algumas características importantes encontram-se apresentados na Figura 3 e Tabela 5, respectivamente. Na estrutura química verifica-se a presença dos grupos fixadores (sulfônicos), que possibilitam reagir com outros grupos formando duas ligações covalentes por molécula, ou seja, tem bifuncionalidade.

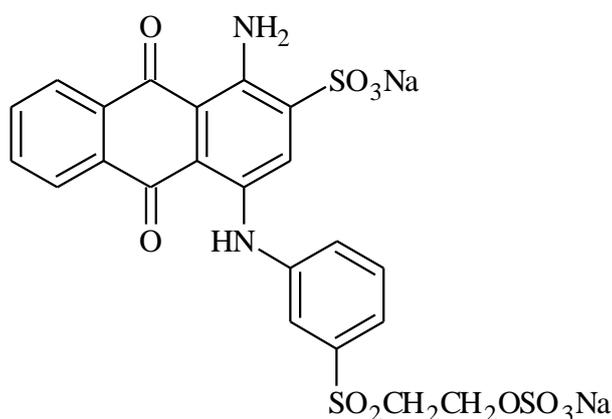


Figura 3. Estrutura química do corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR).

Estudos envolvendo a degradação do corante RBBR têm sido reportados em diversas literaturas, tornando-se crescente anualmente a quantidade de artigos científicos destacando este composto. Nestes estudos, encontram-se a utilização de óxido metálicos (TiO_2 , MnO_2 e ZrO_2) no mecanismo fotocatalítico, assim como a utilização de enzimas peroxidases mediante ação enzimática (AHMED *et al.*, 2011).

Tabela 5. Características do corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR).

Característica	RBBR
Nome genérico	C.I. Reativo Azul 19
Cromóforo	Azo
Classe	Reativo
Sistema reativo	Sulfônicos
Fórmula química	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$
Massa molecular	626 g mol^{-1}
Absorbância máxima no comprimento de onda	592 nm

Legenda: CI - Color Index.

Umar e colaboradores (2013), avaliaram a performance dos catalisadores compostos de óxido de titânio (TiO_2) dopados com lantânio, manganês e molibdênio, na fotodegradação do corante RBBR, obtendo valores próximos de 85 % de atividade catalítica empregando radiação UV.

Saquib e colaboradores (2008), investigaram a fotodegradação do corante RBBR em solução aquosa, utilizando TiO_2 como catalisador na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação UV, em diferentes pH's. Os resultados apresentados reportam eficiência de 87 % de degradação do corante quando irradiado por 60 min em solução com $pH = 2,9$.

3.4. Fotocatálise

Os diferentes tipos de reações químicas possuem em comum a particularidade de serem ou não espontâneas, para tanto, a energia envolvida no processo deve satisfazer a barreira energética denominada energia de ativação (E_a), levando ao consumo dos reagentes com a finalidade de formação dos produtos. O quão espontânea a reação pode ser é geralmente avaliada por meio da variação da energia livre de Gibbs (ΔG ; Equação 1), que relaciona a contribuição da variação de entalpia do processo (ΔH), seja este, endotérmico ou exotérmico, como também, a variação da entropia (ΔS), que representa o grau de desordem das moléculas, e a temperatura do sistema (BROWN *et al.*, 2005).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Assim, para uma dada reação uma das três seguintes observações pode ser satisfeita quando:

- (i) $\Delta G < 0$, a reação é descrita como não espontânea na conversão de reagentes em produtos;
- (ii) $\Delta G > 0$, é verificada a espontaneidade da reação em conversão de reagentes em produtos;
- (iii) $\Delta G = 0$, mantém-se o equilíbrio termodinâmico entre produtos e reagentes (ATKINS e JONES, 2006).

A energia mínima para que as reações químicas ocorram pode advir de diversas fontes, considerada, portanto, essencial no curso reacional. Com objeto do trabalho de pesquisa, a atribuição da fotocatalise no processo de purificação dos sistemas, implica na degradação de moléculas orgânicas presentes no meio reacional, utilizando radiação de fonte artificial, contribuindo com a diminuição da barreira energética, ou seja, diminuição da energia de ativação (E_a), em função da inserção de um catalisador no meio reacional, facilitando eventualmente o processo de oxidação de acordo com Kotz e Treichel Junior (2005).

Na Figura 4, encontra-se disposto o gráfico de duas reações genéricas processadas na ausência e presença de catalisador. No primeiro caso, o estado de transição (ET), ou seja, máximo energético em função do tempo de reação, apresenta menor valor para a energia de ativação ($E_{a1} < E_{a2}$), no processo de conversão de reagentes, representados por A e B, em produtos (C e D), reduzindo o tempo reacional (ATKINS, 2003).

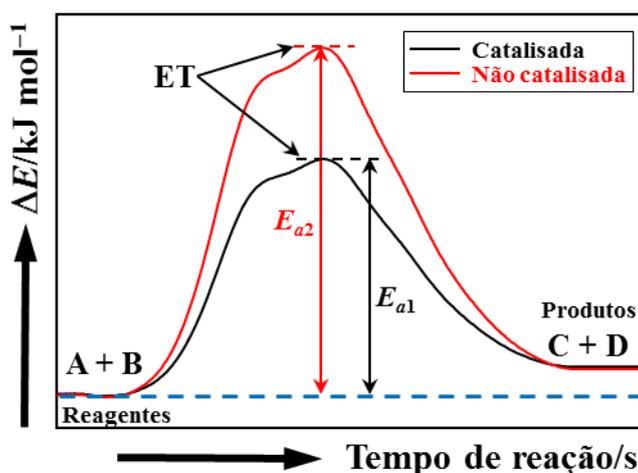


Figura 4. Perfil energético para reação processada na presença e ausência de catalisador, adaptado do Atkins (2003).

A classificação do tipo de catálise é geralmente expressa quanto ao estado físico do catalisador empregado para catalisar o substrato. Quando a fase do catalisador é a mesma do substrato é descrita como catálise homogênea. No entanto, quando as fases são distintas é denominado de catálise heterogênea (BROWN *et al.*, 2005).

Os corantes têxteis quando descartados em ambientes aquáticos sofrem ação natural por diversos fatores, destacando-se a ação de microrganismos, temperatura, reação com outras espécies químicas disponíveis no ambiente e, principalmente, pela ação da radiação eletromagnética (fotólise), acarretando na degradação da cadeia carbônica em derivados de menor peso molecular, também chamados de intermediários (OLIVEIRA e LEÃO, 2009).

Atualmente, o emprego de catalisadores tem sido fundamental neste processo, uma vez que, degradam as moléculas através de Processos de Oxidação Avançada (POA), proporcionado pelos radicais hidroxilos (HO•), provenientes da oxidação de moléculas de água disponíveis no meio.

O processo de degradação do corante (Dye) na ausência do catalisador, consiste na absorção de fótons de energia ($\Delta E = hv$) provenientes da radiação eletromagnética natural (Sol), levando, portanto, à um estado de transição eletrônica instável (Dye*), este último, pode sofrer fissão homolítica ou heterolítica das ligações químicas, como mostra o esquema apresentado na Equação 2 (VALENTE *et al.*, 2005).



Em solução aquosa, também é verificado a oxidação das moléculas de água e a redução das moléculas de oxigênio disponíveis no meio, ambos os processos contribuem com o mecanismo de quebra das cadeias carbônicas. As Equações 3, 4, e 5, buscam representar o mecanismo de formação de radicais HO•, seguido da degradação das moléculas em produtos intermediários (CO₂ e H₂O), processo denominado de mineralização (MOURÃO e MENDONÇA, 2009).



Os catalisadores, geralmente utilizados na fotocatalise, são óxidos metálicos (AgO, Fe₂O₃, MnO₂, MoO₃, TiO₂, WO₃ e ZnO ou combinados (Ag₂WO₄, Ag@ZnO, CaMoO₄ e Cu@TiO₂), classificados como materiais semicondutores. Quando dois orbitais atômicos nos semicondutores se combinam para forma uma molécula é verificado que surgem dois outros orbitais moleculares, um de maior energia (antiligante) e um outro de menor energia (ligante) (LEE, 2003; ATKINS e JONES, 2006).

Ao longo de uma rede cristalina composta por um semicondutor é verificado que a sobreposição/combinção de orbitais atômicos resultam na formação de bandas de energia, onde estas duas regiões encontram-se separadas por uma fronteira denominada nível de Fermi (E_f), como mostra a Figura 5 (GOLLINO, 2015). Os estados eletrônicos abaixo do nível de Fermi são denominados banda de valência (BV) e os acima da referida barreira, são denominados banda de condução (BC), e o espaço energético entre as duas, *band gap*.

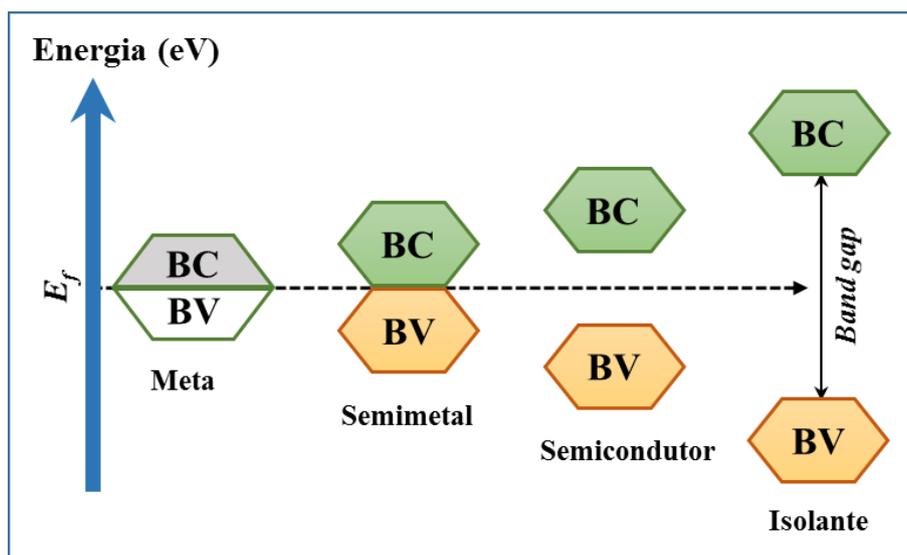


Figura 5. Modelo de estrutura de bandas para materiais metálicos (metal), semimetálicos, semicondutores e isolantes, adaptado de Gollino (2015).

Quando um semicondutor absorve energia eletromagnética de magnitude maior ou igual ao espaço de energia (*band gap* óptico) entre as bandas BV e BC, elétrons são transferidos da BV para a BC, denominado processo de excitação e recombinação, gerando, portanto, uma diferença de potencial elétrico. O valor do *band gap* pode ser diminuído, ou seja, facilitar o processo descrito, utilizando técnicas de dopagem, defeitos ocasionados por excesso de elétrons ou buracos e ausência de oxigênios. Devido estas características dos semicondutores, torna-se possível atribuir inúmeras aplicações, tais

como, LED's, transistores, lasers, sensores de gases, janelas infravermelhas, sensores ópticos, catalisadores, dentre outras finalidades (VALENTE *et al.*, 2005).

A introdução de um catalisador (semicondutor) no meio reacional proporciona o aumento da taxa de oxidação de moléculas de água à radicais HO•, como resultado do mecanismo de excitação e recombinação dos elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ocasionando assim, a formação de buracos h^+ . O esquema apresentado na Figura 6, mostra o processo de absorção, excitação e recombinação dos elétrons na BV e BC do semicondutor, que em solução aquosa oxidam as moléculas de água e reduzem as moléculas de oxigênio (AUGUGLIARO *et al.*, 2012).

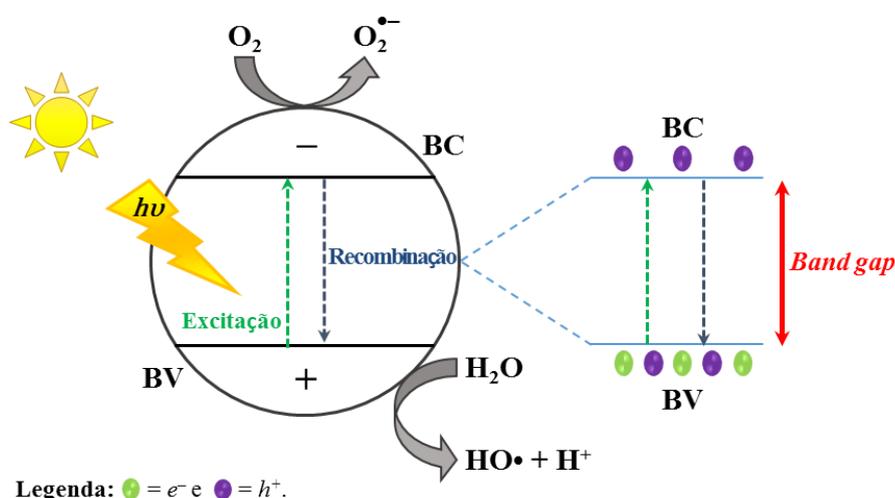


Figura 6. Mecanismo de excitação e recombinação dos elétrons nos semicondutores, adaptado de Oliveira e colaboradores (2013).

3.5. Modelos Cinéticos

Os modelos e formalismos matemáticos utilizados na interpretação das reações químicas são de fundamental importância para análise, descrição de mecanismo, compreensão e discussão dos resultados, extraídos dos dados experimentais, tendo em vista que, os parâmetros termodinâmicos serão avaliados em função destes.

A velocidade de reação na degradação das moléculas orgânicas na presença dos catalisadores pode exibir diferentes mecanismos, para tanto, utiliza-se dos modelos cinéticos, buscando interpretar a relação do substrato com os sítios catalíticos. Neste contexto, pode-se ressaltar a importância dos modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem (ATKINS, 2003).

O modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood (LH), descreve o processo de degradação de compostos orgânicos em solução aquosa, mediante participação de um catalisador e radiação eletromagnética. Na Equação 6 está apresentada a relação do mecanismo de velocidade de reação (v) em função da variação da concentração (dC) e variação do tempo de reação (dt) (HOUAS *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2008).

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (6)$$

Os parâmetros k_r e K correspondem a constante de velocidade de adsorção do composto no substrato e constante de velocidade limite sob as condições experimentais realizadas, respectivamente. Estas, encontram-se relacionadas com a concentração do composto no equilíbrio de adsorção (C_e) e concentração inicial do composto na solução (C_0), ou seja, adsorção do composto pelo catalisador na ausência de radiação eletromagnética. A velocidade de reação em termos que concentração inicial e equilíbrio estão apresentadas nas Equações 7 e 8, respectivamente (ILIEV *et al.*, 2006).

$$v_0 = \frac{k_r KC_0}{1 + KC_0} \quad (7)$$

$$v_e = \frac{k_r KC_e}{1 + KC_e} \quad (8)$$

Uma maneira prática de obter os valores dos parâmetros k_r e K , é fazer a manipulação matemática das Equações 7 e 8, obtendo por fim, a expressão mostrada na Equação 9.

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r KC_0} \quad (9)$$

Durante o processo catalítico na presença da radiação eletromagnética os parâmetros k_r e K , podem ser obtidos integrando a expressão apresentada na Equação 6. Os limites de integração são relacionados da seguinte forma: $C = C_0$, quando o tempo for o inicial, ou seja, $t = 0$; para o tempo instantâneo ($t_0 = t$), temos que a concentração será igual a concentração real $C_0 = C$. A manipulação algébrica é apresentada nas Equações 10, 11, 12 e 13, respectivamente.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (10)$$

$$-\frac{dC}{C} - KdC = k_r K dt \quad (11)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} - K \int_{C_0}^C dC = k_r K \int_0^t dt \quad (12)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + k(C_0 - C) = k_r K t \quad (13)$$

Para reações de primeira ordem, temos que, $KC \ll 1$, o que leva a aproximação $1 + KC \approx 1$ e como $C_0 = C$. Assim, a integração da Equação 12, resulta na expressão apresentada a Equação 16, onde $k_1 = k_r K$, como segue.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (14)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_1 \int_0^t dt \quad (15)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (16)$$

Kumar e colaboradores (2008), retratam sobre a importância das expressões apresentadas nas Equações 12, 13, 15 e 16, na obtenção dos valores das constantes k_r e K , a partir da equação de LH. Afirmando ainda, que a relação $KC \ll 1$, não garante obter uma expressão para reações de ordem zero, ao realizar a integração da Equação 14, como diversas literaturas têm reportado, mas que, deve-se corretamente expressar as reações de ordem zero, como mostra a Equação 17 (KUMAR *et al.*, 2008).

$$C = C_0 + k_0 t \quad (17)$$

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) referente às reações de primeira ordem, pode ser facilmente obtido atribuindo a condição, $C = \frac{C_0}{2}$, nesta manipulação algébrica a expressão apresentada na Equação 16, fica resumida à expressão demonstrada na Equação 18. Graficamente, pode-se obter o valor da constante de velocidade aparente (k_{app}), a partir do valor do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os valores experimentais, ao plotar $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$, em função do tempo de reação (SÁNCHEZ *et al.*, 2015).

$$\ln 2 = k_{app} t_{1/2} \quad (18)$$

3.6. Tungstato de Prata (Ag_2WO_4)

Os semicondutores inorgânicos, principalmente compostos por metais de transição, têm ganhado destaque em diversas aplicações, devido apresentarem características tais como, baixo custo de processamento, facilidade em obtenção, propriedades ópticas, eletrônicas, controle de morfologia e tamanho dos cristais obtidos mediante métodos convencionais.

As propriedades físicas e químicas dos materiais aplicados na purificação de efluentes têxteis (HEIGHT *et al.*, 2006) e água contaminada com pesticidas, herbicidas e microrganismos, reforçam estudos envolvendo catalisadores compostos por semicondutores inorgânicos (SÁNCHEZ *et al.*, 2015). O emprego de catalisadores inorgânicos na fotocatalise heterogênea tem como pioneiro os estudos realizados por Fujishima e Honda, em 1972, empregando no referido processo, eletrodos compostos por TiO_2 , possibilitando a partir destes, a catálise de compostos orgânicos e microrganismos presentes em sistemas aquosos (CHONG *et al.*, 2010).

Na atualidade, diversos são os catalisadores que vêm sendo empregados na purificação de efluentes utilizando a fotocatalise heterogênea, vale ressaltar da importância do óxido de zinco – ZnO (YU *et al.*, 2013), trióxido de tungstênio – WO_3 (SZILÁGYI *et al.*, 2012), trióxido de molibdênio – MoO_3 (AGARWAL *et al.*, 2010) e tungstato de prata – Ag_2WO_4 (CAVALCANTE *et al.*, 2012), no referido processo, concentrando uma numerosa quantidade de trabalhos científicos, envolvendo o termo fotocatalise de corantes têxteis.

Dentre os catalisadores mencionados acima, têm-se notado nos últimos anos o interesse da comunidade científica nos estudos envolvendo as propriedades ópticas e eletrônicas dos tungstato de prata (Ag_2WO_4), tendo em vista a facilidade de obtenção por diversos métodos de síntese, controle do tamanho de partícula, baixo custo relacionado ao comparado com outros catalisadores, e recentemente descoberta propriedades que favorecem a atividade antimicrobiana (LONGO *et al.*, 2012).

Os tungstato de prata são semicondutores que apresentam ligações covalentes, iônicas e metálicas, cristalizando-se em estruturas do tipo *Scheelite*, verificando, portanto, a existência dos polimorfos: alfa ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) e gama ($\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), onde, a primeira é considerada estável e as demais, metaestáveis. O estudo realizado por

Berg e Jufferman (1982), é considerado pioneiro na descoberta e elucidação dos polimorfos de tungstato de prata, obtidos via síntese hidrotérmica, nesse mesmo, os autores reportam da importância do pH, temperatura e método de síntese, sendo estas, as variáveis essenciais na obtenção das diferentes estruturas cristalinas.

Roca e colaboradores (2015), estudando a fase alfa do tungstato de prata, obtido via síntese micro-ondas hidrotermal assistida, variou a temperatura de síntese no processo, e reportam que, a elevação da temperatura resulta na alteração da morfologia do cristal, inicialmente na forma de hexágono com seis faces, quando sintetizado 100 °C, e formato de polígono com 14 faces quando sintetizado na temperatura de 160 °C. No mesmo trabalho, o autor apresenta ensaios fotocatalíticos com os tungstatos de prata na presença de soluções de Rodamina B e Rodamina 6G, sendo o polígono de 14 faces, o que apresentou melhor desempenho catalítico.

A estrutura alfa para o tungstato de prata (α -Ag₂WO₄), possui sistema cristalino ortorrômbico de grupo espacial $Pn2n$, com parâmetros de rede $a = 10,820 \text{ \AA}$, $b = 12,018 \text{ \AA}$ e $c = 5,900 \text{ \AA}$, havendo a existência de *cluster's* do tipo [WO₆] e [AgO_y], onde, $y = 2, 4, 6$ ou 7 , por cela unitária (LONGO *et al.*, 2014; BERG e JUFFERMAN, 1982). Na Figura 7, encontra-se apresentada a estrutura da cela unitária e *cluster's* do α -Ag₂WO₄, criada a partir dos dados de difração disponíveis na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), utilizando o cartão ICSD, n° 4165 e o software de domínio público *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (New VESTA 4.3.0).

Dentre todas os polimorfos de tungstato de prata, a fase gama (γ -Ag₂WO₄) é considerada a menos explorada e de difícil obtenção, apresenta estrutura metaestável com sistema cristalino cúbico, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com parâmetros de rede $a = 9,352 \text{ \AA}$ (BERG e JUFFERMAN, 1982). Em decorrência da ausência de estabilidade termodinâmica para a referida fase cristalina, quando comparada com as demais fases de tungstato de prata, verifica-se, que, pouco tem sido explorado no que se refere às aplicações e estudos relacionados a este semicondutor, tornando-se, portanto, de extrema dificuldade obter informações desta na literatura.

Semelhante a fase gama, e distinta da fase alfa, a fase beta (β -Ag₂WO₄) para o tungstato de prata, é também, considerada metaestável, ou seja, pode ser convertida mediante fatores físicos e/ou químico para a fase alfa (WANG *et al.*, 2013).

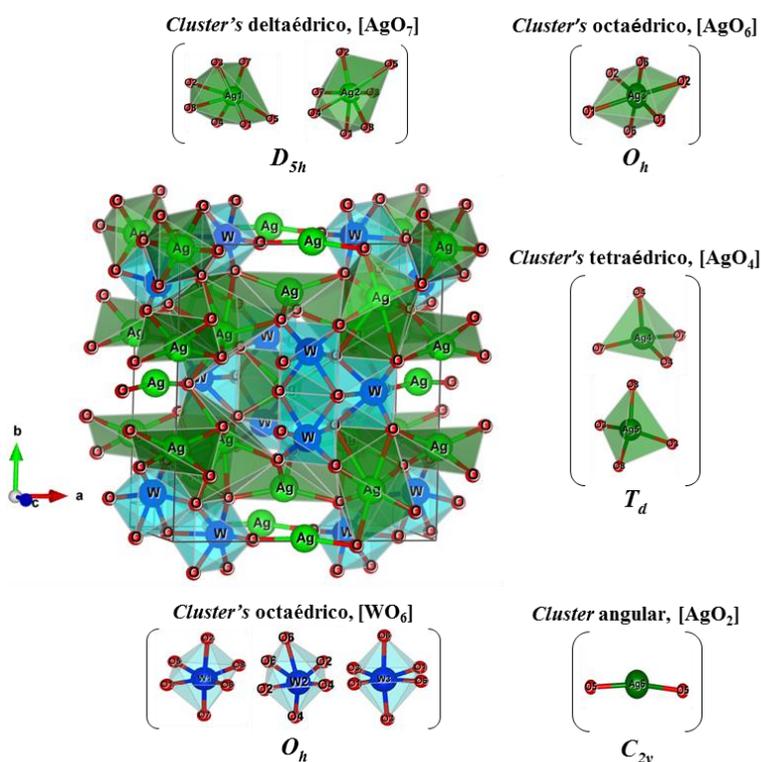


Figura 7. Estrutura da cela unitária e cluster's do α - Ag_2WO_4 .

Apresenta sistema cristalino hexagonal de grupo espacial $P6_3$ ou $P6_3/m$, com parâmetros de rede $a = 11,0925 \text{ \AA}$ e $c = 7,5424 \text{ \AA}$, é geralmente obtida via sínteses hidrotérmica, ajustando o meio reacional para que seja processado em pH básico (BERG e JUFFERMAN, 1982).

Estudos realizados por Lemos e colaboradores (2016), reportam de resultados inerentes à obtenção da fase beta, empregando síntese hidrotérmica sob temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, na ausência de ajuste do pH , ou seja, água destilada somente. Os dados de difração e refinamento Rietveld, disponível no referido trabalho, foram utilizados para modelagem da estrutura da cela unitária apresentada na Figura 8, tornando-se possível, visualizar a presença dos clusters $[\text{AgO}_y]$, onde $y = 5$ ou 6 e $[\text{WO}_z]$, para $z = 4$ ou 5 .

Estudos envolvendo os tungstatos de prata (α - Ag_2WO_4) têm sido bastante explorados principalmente após as contribuições dos Professores Dr. Laécio S. Cavalcante, Dr. Elson Longo e, colaboradores, após terem publicado os trabalhos intitulados de “*Direct in situ observation of the elétrons driven synthesis of Ag filaments on α - Ag_2WO_4 crystals*” e “*Structural and eletronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α - Ag_2WO_4 induced by elétron irradiation*” no ano de 2013 e 2014

respectivamente. Os referidos trabalhos científicos relatam da observação do crescimento de filamentos e nanopartículas de prata induzidas por um feixe de elétrons (LONGO *et al.*, 2013; ANDRÉS *et al.*, 2014).

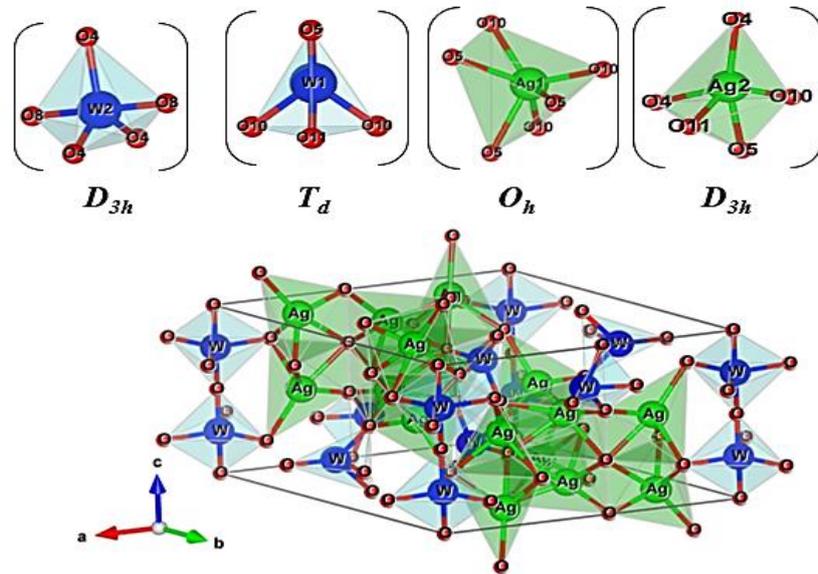


Figura 8: Estrutura da célula unitária do β -Ag₂WO₄, adaptado de LEMOS e colaboradores (2016).

O referido fenômeno quântico embutido nas observações inerentes aos trabalhos descritos acima trata da desordem dos clusters [WO_y] e [AgO_y], que ao serem bombardeados por um feixe de elétrons, proporcionam o rearranjo das ligações do tipo W-O e Ag-O, de forma que átomos de prata são projetados para fora do cristal formando nanoestruturas com átomos de prata metálica (LONGO *et al.*, 2013). Ainda nessa discussão, os cluster's [AgO₂] e [AgO₄], são especificamente, os mais relacionados neste processo, tendo em vista o número de elétrons adicionados ($N=2$) neste sistema, contribuindo, portanto, com a diminuição do valor de energia do *band gap* em 50 %, ao interagir os orbitais *s* com os orbitais dos átomo de prata descritos por $Ag\frac{4}{5}$ e Ag₆, de acordo com o estudo teórico relacionado à densidade eletrônica.

Haja visto que as propriedades ópticas, semicondutoras, catalíticas, antimicrobianas, reológicas, fotocromicas, dentre inúmeras outras, resultam de um conjunto de elementos inerentes aos materiais, deve-se acrescentar que o grau de organização estrutural é de suma importância para tais finalidades, o que torna de grande interesse os tungstatos de prata para diversas aplicações na atualidade, bem como as contribuições dos estudos reportados por Longo e colaboradores (2013).

De posse das informações apresentadas buscou-se apresentar algumas das propriedades e aplicações associadas aos tungstatos de prata e o respectivo método de obtenção empregado na rota de síntese mostrado na Tabela 6. Nota-se que os tungstatos de prata compostos pela fase alfa (α -Ag₂WO₄) tem sido bastante explorado em diversas finalidades ao comparado com os demais polimorfos.

Tabela 6. Fases, propriedades/aplicações, método de síntese e respectivas referências relacionando os tungstatos de prata.

Fase	Propriedade/aplicação	Método de síntese	Ref.
α -Ag ₂ WO ₄	Fotocatalítica	Processo LAL ²	1
	Fotocatalítica e antimicrobiano	Sonoquímico	2
	Fotocatalítica e antimicrobiano	Micro-ondas hidrotermal	3
	Fotoluminescência	Micro-ondas hidrotermal	4
	Sensor de gases	Micro-ondas hidrotermal	5
	Sensor de gases	Micro-ondas hidrotermal	6
β -Ag ₂ WO ₄	Fotocatalítica	Co-precipitação	7
	Fotoluminescência	Co-precipitação	8

Legenda: 1 - LIN *et al.*, 2015. 2 - DUTTA *et al.*, 2014. 3 - ROCA *et al.*, 2015. 4 - CAVALCANTE *et al.*, 2012. 5 - SILVA *et al.*, 2014. 6 - SILVA *et al.*, 2016. 7 - WANG *et al.*, 2013. 8 - GUPTA, *et al.*, 2016.

3.7. Métodos Convencionais de Síntese de Catalisadores Inorgânicos

A obtenção de materiais requer o conhecimento da estrutura, das propriedades e do desempenho, visando aplicações de interesse industriais e ambientais depende de vários fatores como, a pureza dos reagentes, método de síntese empregado, temperatura, pressão, pH, adição de surfactante, tipo de solvente e mecanismo de agitação da solução são essenciais no processo.

Quanto aos métodos de síntese, dispõe-se de uma enorme variedade de metodologias aplicadas na obtenção de materiais, bem como a incorporação de outras espécies químicas denominada de dopagem química. Dentre os principais métodos aplicados na obtenção de óxidos inorgânicos destacam-se os métodos: solvotérmico (ST); hidrotermal convencional (HC); precipitação química (PQ); sonoquímico (SQ); Sol-gel (SG); deposição por *Spurtering*; micro-ondas hidrotermal (MH) e tratamento térmico por calcinação.

² LAL é a sigla que corresponde a técnica denominada de *Laser Ablation in Liquids*, que utiliza um laser pulsado, projetado sobre um sistema em fase líquida não necessariamente aquosa para obter materiais, principalmente nanopartículas.

A seguir serão abordados as vantagens, desvantagens e principais aplicações quanto ao emprego dos métodos sonoquímico (SQ) e hidrotermal convencional (HC) na obtenção de materiais, em particular, na síntese de catalisadores compostos por óxidos inorgânicos.

3.7.1. Sonoquímica

O mecanismo de propagação das ondas sonoras no meio material, não particularmente o ar atmosférico, pode ser classificado como: (i) infrassom, quando as ondas se propagam ao longo do meio material com frequência na ordem de 20 Hz; (ii) som, corresponde às ondas que possuem valores de frequência que alternam entre os limites de 20 a 20 kHz; (iii) ultrassom, ondas propagadas com valores de frequência maiores do que 20 kHz (PEDREIRA *et al.*, 2008).

Embora pareça recente, as aplicações envolvendo ondas sonoras, já se tem relatos da atribuição desse tipo de ondas na tecnologia náutica desde 1917, tendo como pioneiro, o desenvolvimento de um sistema de rastreamento eficiente empregando o princípio do sonar, pelo cientista L. R. Richards (BRAGA, 1997). Nas reações químicas, as primeiras atribuições da sonoquímica (SQ), ou seja, reações processadas na presença de ondas sonoras de alta frequência, foram realizadas na década de 1920, pelos cientistas Richards e Loomis, estudando o efeito desta técnica em soluções, sólidos, bem como, em líquidos puros (BRAGA, 1997).

Ao comparado com os demais métodos de síntese, incorporação ou combinações de materiais, a SQ tem exibido vantagens que tornaram este tipo de metodologia desde a década de 1970, período no qual constatou-se um surpreendente número de publicações envolvendo a síntese de compostos orgânicos, até os dias atuais, atrativa para diversas áreas, inclusive a química (ZHAO *et al.*, 2005). Quanto ao emprego da sonoquímica, o baixo custo relacionado ao método, fácil processamento, operação, custo relacionado a aquisição de equipamentos (lavadoras ultrassônicas ou sonda de imersão direta) relativamente menor ao comparado com outros sistemas (micro-ondas assistido por hidrotermal), dentre outros, justifica o método para finalidades diversas (CRUM, 1995).

Os dispositivos de propagação de ondas ultrassônicas do tipo lavadoras ultrassônicas, são geralmente compostos por placas piezoelétricas que são mantidos acoplados às paredes do recipiente. Este tipo de material quando submetido a cargas simétricas, como é o caso de uma corrente alternada de frequência específica, verifica-se que ocorre o processo de compressão e expansão, gerando assim, ondas ultrassônicas para

o meio reagente (BRAGGA, 1997). Quando no meio líquido, as ondas ultrassônicas propagadas dão origem aos: fenômenos de fluidez do líquido na direção da propagação; formação de bolhas pela energia transferida pelas ondas; estouro das bolhas na superfície de um material ou ao chocar-se umas contra as outras e a transferência de grandes valores de energia vibracional acústica (PONKHREL *et al.*, 2015).

Dentre os fenômenos verificados para o efeito sonoquímico em um líquido, a formação de bolhas e ou estouro desta, também conhecido como cavitação acústica (Figura 9), é considerado o mais importante no processo, tendo em vista a alta energia no interior da bolha (*hot spot*) que é transferida para a região (superfície) de estouro, havendo perturbações na ordem de GPa quanto a pressão e temperaturas registradas na escala de 10^4 a 10^6 K (BRAGGA, 1997; TAI e GUO, 2008).

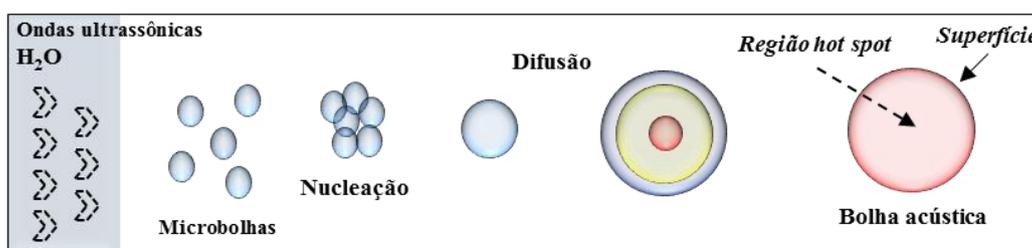


Figura 9. Formação das bolhas mediante o mecanismo de cavitação nos líquidos, adaptado de Pokhrel e colaboradores (2016).

O processo de colisão das bolhas acústicas com moléculas ou cristais, resulta na transferência de elevada quantidade de energia, uma vez absorvida, culmina no rompimento de ligações (BRAGA, 1997; ZHAO *et al.*, 2005), alteração da morfologia de cristais, diminuição do tamanho de partícula e formação de defeitos por vacância de elementos químicos (PALUMBO *et al.*, 2008; GEDANKEN, 2004) e dopagem química em sistemas cristalinos e poliméricos (MA *et al.*, 2010).

Cavalcante e colaboradores (2012) realizaram a síntese de tungstatos de prata utilizando os métodos de precipitação química, sonoquímico e micro-ondas hidrotermal assistido, constatando em seu estudo, que as propriedades ópticas, morfologia e a presença de defeitos cristalinos na estrutura eram nitidamente distintos. Nas duas últimas décadas, esse processo vem anualmente ampliando o interesse na obtenção de novos materiais ou melhorar os existentes para aplicações industriais e ambientais. Para exemplificar, a Figura 10 mostra a evolução de publicações de artigos científicos dos últimos 16 anos, obtida da base de dados da *Science Direct* (<http://www.sciencedirect.com/>).

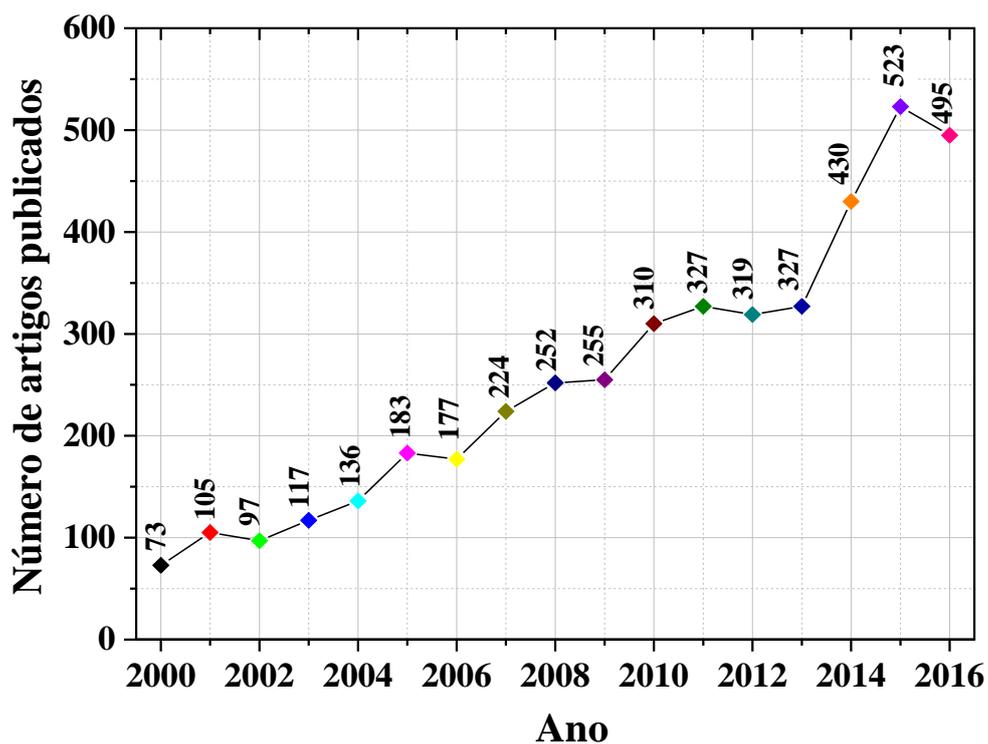


Figura 10. Resultado da pesquisa do número de artigos publicados na base de dados *Science Direct* no período de 2000 a 2016.

E oportunamente, foi relacionado o termo sonoquímica que deriva do inglês *sonochemistry*, com outros termos correlatos conforme mostrado na Tabela 7. Assim, os termos *ultrasound*, *reaction* e *bubble* foram os que apresentaram maior porcentagem de frequência, correspondendo a 18,6, 14,4 e 10,3 %, respectivamente.

Tabela 7. Termos e frequências correlatos com o método sonochemistry. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/>, acessado em Junho de 2016).

Termo	Frequência/%	Termo	Frequência/%
Acoustic	4,0	Particle	2,5
Bubble	10,3	Polymer	2,5
Catalyst	3,0	Reaction	14,4
Cavitation	4,8	Sample	3,5
Cavitation Bubble	2,6	Sonic	4,0
Compound	3,6	Technology	2,5
Enginner	3,1	Temperature	2,5
Extraction	5,2	Ultrasound	18,6
Frequency	2,8	Water	2,5
Liquid	2,9	Zinc Oxide	4,7

3.7.2. Hidrotermal Convencional

A aplicação da terminologia hidrotérmico teve sua origem com o geólogo Sir Roderick Murchison no século XIX, que empregou o referido termo para explicar os processos naturais de formação de rochas pela ação da água superaquecida em ambientes aquáticos, principalmente próximo de vulcões (GERSTEN *et al.*, 2002).

A aplicação de conhecimento dos processos hidrotérmicos foi atribuída na obtenção e crescimento controlado de cristais, somente após a segunda guerra mundial com a necessidade de obter cristais de quartzo (óxido de silício – SiO₂) para aplicações em sistemas eletrônicos, como também na lixiviação da bauxita com hidróxido de sódio obtendo por fim o hidróxido de alumínio (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

A síntese hidrotérmica convencional (HC) de obtenção de estruturas cristalinas consiste de um método relativamente simples e de baixo custo, amplamente empregado para obter partículas de tamanhos uniformes ou não, que são totalmente influenciadas pelos parâmetros: tempo de síntese, temperatura, pressão, pH do meio e presença ou não de surfactante.

Na atualidade, dispõem-se de reatores bastante sofisticados para obtenção de estrutura nano e microcristalinas, que além de controlarem a temperatura, pressão e o tipo de gás no sistema, também proporcionam a agitação da fase líquida do sistema (BARRADO *et al.*, 2008).

Mayrinck e colaboradores (2014) descrevem o método hidrotérmico como acrescido de várias vantagens quando comparado com outros métodos de obtenção de estruturas cristalinas, reportando a facilidade em obtenção e montagem do sistema, ausência de catalisador no processo, baixo custo e quantidades de materiais obtidos pós síntese, relativamente satisfatório.

O sistema utilizado para processar uma síntese hidrotérmica é composto por um copo cilíndrico de teflon com volume a definir de acordo com a necessidade e limitações do fabricante, este se mantém vedado por uma tampa (Figura 11.a), após fechado é inserido em um cilindro de aço inox com tampa rosqueada (Figura 11.b).

Barrado (2008) reporta a confecção de reatores para síntese hidrotermal apresentando três diferentes *designs* de modelos, em função dos resultados apresentados pelo presente autor pode-se verificar mediante análise da curva da pressão em função da temperatura, que a pressão exercida durante o aquecimento do sistema foi de aproximadamente 13 (treze) atm para um reator de capacidade de 100 mL na temperatura de 200 °C.

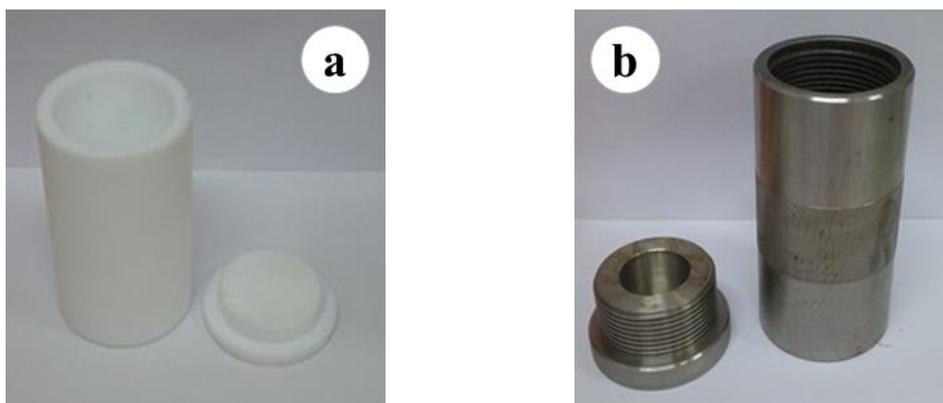


Figura 11. Sistema hidrotermal utilizado no presente trabalho, composto por um copo de teflon e sua tampa (a) e cilindro de aço inox (b).

Estudos realizados por Zhao e colaboradores (2014) aplicando o método sol-gel assistido por síntese hidrotermal sob temperatura de 120 °C, obteve diferentes morfologias para microcristais de óxido de zinco (ZnO) quando ajustado o *pH* da solução para 12, 13 e 14, obtendo microestruturas no formato de microhexágonos, microesferas e microflocos, respectivamente.

Buscou-se realizar um estudo sobre o panorama atual de publicações de artigos científicos que envolvesse a síntese hidrotérmica, nestes termos, realizou-se uma busca na base de dados *Science Direct*, no mês de setembro de 2016, filtrando o intervalo da pesquisa nos últimos 16 (dezesesseis) anos, utilizando a palavra-chave *hydrothermal*.

Os resultados obtidos encontram-se dispostos graficamente na Figura 12, análogo ao caso do sonoquímica, a busca realizada resultou numa evolução exponencial nos últimos 16 (dezesesseis) anos, concluindo, portanto, da importância do método em questão no meio acadêmico, principalmente na atualidade, com 13.007 (treze mil e sete) artigos publicados com o termo pesquisado incluso.

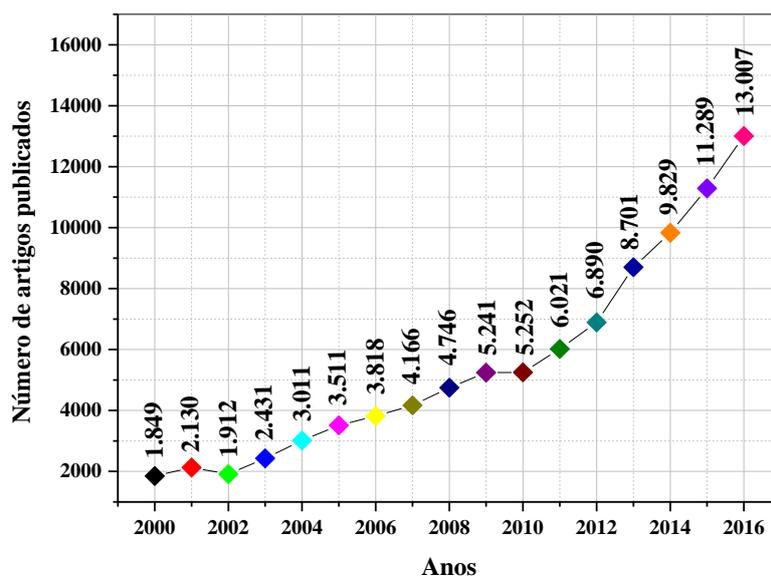


Figura 12. Resultado da pesquisa do número de artigos publicados com o termo *hydrothermal* na base de dados *Science Direct* no período de 2000 a 2016.

Ainda sobre a busca realizada, organizou-se os principais tópicos relacionado com o termo *hydrothermal*, obtendo as informações apresentadas na Tabela 8, o que torna de suma importância frisar que os tópicos *ZnO*, *sample* e *Catalyst*, são que possuem maiores frequência associadas ao método hidrotérmico, correspondendo a 33,5 20,1 e 13,5 %, respectivamente.

Tabela 8. Termos e frequência para pesquisa realizada com a palavra *Hydrothermal*. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/>; acessado em Junho de 2016.

Termo	Frequência/%	Termo	Frequência/%
Adsorption	5,5	Sample	20,1
Catalyst	13,5	Surface	5,3
CdS	5,4	Temperatures	6,8
Complex	4,9	Water	6,8
CuO	5,3	X-ray	5,1
Earth	6,0	XRD	7,7
Membrane	4,8	XRD pattern	6,1
NaOH	5,9	Zeolite	7,7
Raman	4,6	ZnO	33,5
Reaction	6,0	ZnO nanorod	5,4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados na síntese dos tungstatos de prata e nos ensaios fotocatalíticos foram de grau de pureza analítica (Tabela 9).

Tabela 9. Reagentes, fórmula, pureza e fabricantes.

Reagente	Fórmula	Pureza/%	Fabricante
Remazol Brilhante Blue R	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	50,0	Distar
Rodamina B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	95,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	99,0	Cennabras
Tungstato de Sódio dihidratado	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	99,9	Vetec
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	97,0	Dinâmica

4.2. Síntese dos Catalisadores de Ag_2WO_4

Os catalisadores foram sintetizados de acordo com o método modificado de Cavalcante e colaboradores (2012), utilizando o pH da solução próximo de 8. Para tal finalidade foram utilizados:

- (i) 1×10^{-3} mol de tungstato de sódio dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) foi solubilizado em 40 mL de água destilada, sob agitação magnética, com *pH* corrigido para valor aproximado de 8, utilizando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH;
- (ii) 2×10^{-3} mol de nitrato de prata ($AgNO_3$) foram dissolvidos em 50 mL de água destilada, também de *pH* ≈ 8 , como descrito anteriormente.

Em seguida, as soluções foram misturadas despejando a solução (ii) na solução (i), que permaneceu sob agitação magnética por 30 min. Esta mistura permaneceu sob ultrassonificação por 30 min, com de frequência de 42 kHz. Posteriormente, a solução resultante foi transferida para um copo de teflon de 110 mL com tampa, e inserido em um cilindro de aço e lacrado com tampa rosqueado, o sistema permaneceu sob síntese hidrotérmica em estufa (140 ± 1) °C por 1 h. Repetiu-se o procedimento para amostras nos tempos de 6, 12 e 24 h. As amostras sintetizadas foram denominadas de SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, respectivamente.

Para fins de comparação, também foram sintetizadas amostras seguindo o procedimento acima, diferenciando-se pela ausência de ultrassonificação. Nesse caso, havendo somente a etapa de síntese hidrotérmica, em que as amostras foram denominadas de HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

E uma outra amostra foi sintetizada diferenciado das anteriores, uma vez que somente foi aplicado o processo de ultrassom, ou melhor, não houve a síntese hidrotérmica, e esta amostras foi denominada de SQ.

Para todas as amostras sintetizadas a suspensão formada foi centrifugada e lavada com água destilada por três vezes, submetendo as frações sólidas à secagem por 12 h, a 65 °C. Por fim, os pós foram armazenados para caracterização e ensaios fotocatalíticos.

A Figura 13 ilustra o procedimento esquemático realizado para sintetizar as amostras objeto do trabalho de dissertação proposto.

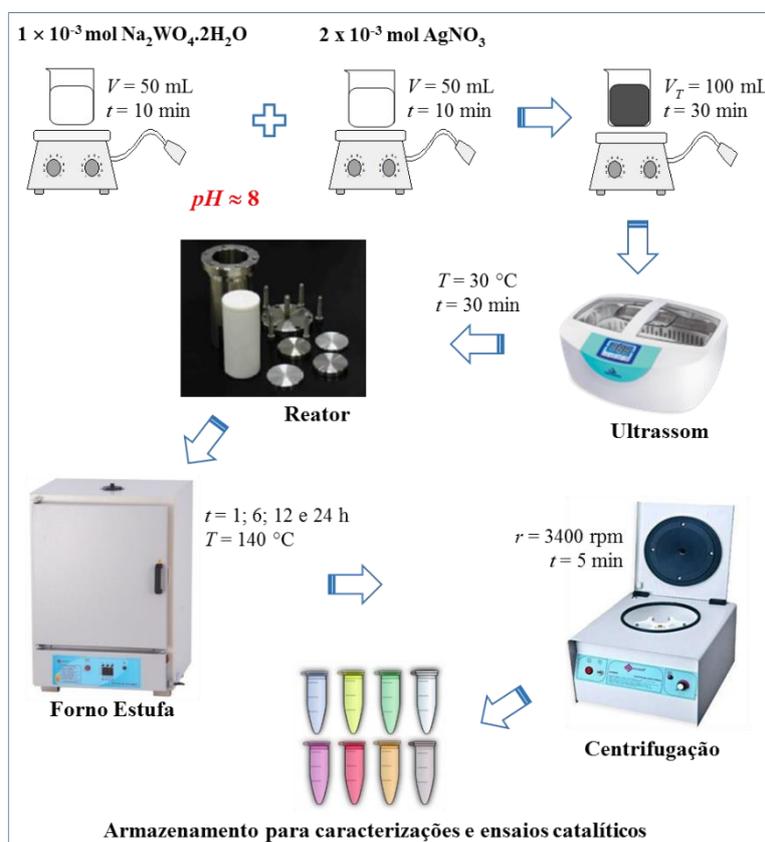


Figura 13. Esquema do procedimento de síntese empregado para obtenção as amostras de catalisadores.

4.3. Caracterização dos Catalisadores de Ag_2WO_4

4.3.1. *Espectroscopia RAMAN*

De posse da caracterização vibracional por espectroscopia RAMAN torna-se possível obter informações à respeito dos modos vibracionais ativos para as fases que compõem as estruturas cristalinas, sendo que estes, são específicos para cada tipo de simetria das fases cristalinas do Ag_2WO_4 . As medidas realizadas no presente trabalho foram coletadas operando um espectrômetro dispersivo RAMAN, com microscopia óptica Bruker, modelo SENTERRA, de sistema confocal (Figura 14), operando com linha de laser de 532 nm (verde), intervalo de integração de 10 s^{-1} , 5 coadições, potência de 2 mW e resolução de 3 cm^{-1} , no intervalo compreendido entre 50 a 2.745 cm^{-1} .

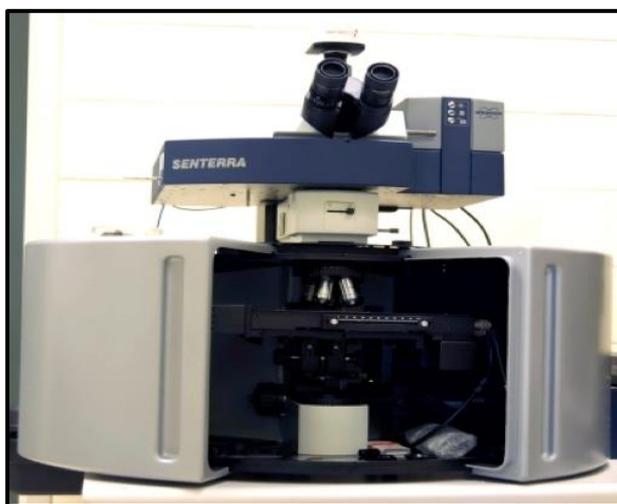


Figura 14. Espectrofotômetro RAMAN da Bruker, modelo SENTERRA, com sistema confocal.

4.3.2. *Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform infrared spectroscopy – FTIR)*

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada com o objetivo de complementar as informações obtidas na espectroscopia RAMAN, tendo em vista que para os mesmos modos ativos nem sempre são observados em ambas as técnicas. Os espectros foram coletados utilizando o método da pastilha de KBr, homogeneizando uma quantidade de amostra a ser analisada numa proporção amostra para KBr de 1:100 (m/m) prensada em pastilha (disco) translúcida. O espectrofotômetro utilizado para analisar as amostras foi construído pela marca Bruker, modelo Vertex FTIR 70 V (Figura 15), com intervalo espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , utilizando 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

Cada amostra foi misturada com KBr, na proporção 1:100, prensada em pastilha (disco) translúcida.

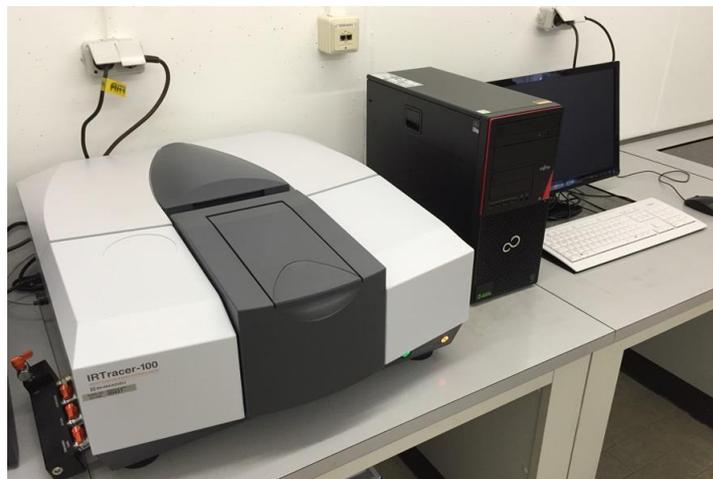


Figura 15. Espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo IRTracer-100.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais sintetizados foi estudada a partir das micrografias obtidas pela caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), coletando as imagens por meio de um microscópio da marca Carl Zeiss, modelo LEO435VP, como mostra a Figura 16, operando sob sistema de resfriamento por nitrogênio líquido (N_2). As amostras analisadas foram dispersas em acetona e ultrassonificadas durante 5 min, depositadas em seguida, nos substratos compostos por fita de carbono, não necessitando de serem metalizadas, submetendo-as por fim, a scanners com potência do feixe de 20.00 kV, zoom de 16000 X e spot de 4.0.



Figura 16. Microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo LEO435VP.

4.3.4. *Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa*

O estudo dos dados obtidos pela caracterização por ultravioleta visível (UV-vis) por Reflectância Difusa permitiu estimar os valores de *gap* dos catalisadores compostos pelas amostras sintetizadas, sendo estas informações, de fundamental importância para a escolha do tipo de lâmpada a ser utilizada na fotocatalise, bem como, sugerir modelos excitação/recombinação dos elétrons nos orbitais de fronteiras no interior dos cristais.

As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-3600 (Figura 17), homogeneizando uma pequena quantidade de amostra (0,005 g) em um suporte preenchido com sulfato de bário (BaSO_4) na forma sólida (pó), realizando scanners no intervalo de 200 a 1.200 nm, com velocidade de varredura de 300 nm min^{-1} , obtendo espectros da percentagem de reflectância em função do comprimento de onda.



Figura 17. Espectrofotômetro UV-vis da marca SHIMADZU, modelo UV-3600.

4.3.5. *Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX)*

A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), buscou elucidar as estruturas cristalinas presentes na composição das amostras sintetizadas, tornando-se possível diferenciar os polimorfos para o tungstato de prata, caso haja mistura de fases. Os arquivos com as informações da difração de raios X (DRX) realizado para as amostras, foram coletados por um difratômetro da marca BRUKER, modelo D2 PHASER (Figura 18), operando com tubo de raios X (ânodo) de cobre - $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, com varredura 2θ de 5 a 80° e velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$. O silício (Si) foi usado como padrão interno.

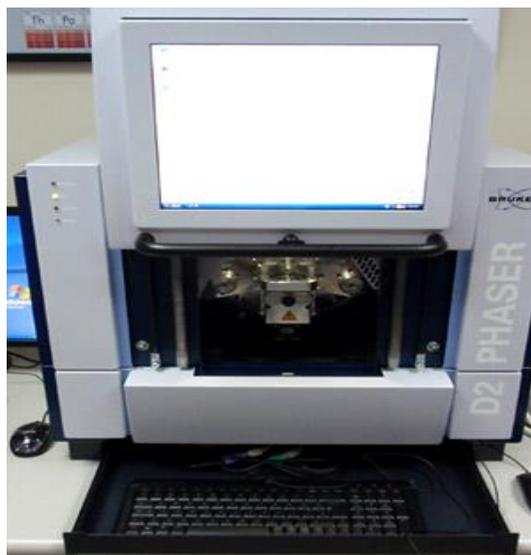


Figura 18. Difratorômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser.

A análise composicional para os metais ditos pesados ($Z > 11$) presentes na composição das amostras foram caracterizados utilizando a fluorescência de raios X (FRX), do qual consiste a simples modo, do efeito fotoelétrico promovido pela ejeção de elétrons das camadas mais internas (K, L e M) dos orbitais dos elementos químicos. A vacâncias de elétrons gerado e preenchido em seguida por elétrons adjacentes, liberando, portanto, fotos de energia, característicos para cada elemento químico ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$). A fonte de raios X é geralmente proveniente de tubos de Ródio (Rh), prata (Ag), Cobre (Cu), dentre outros. As amostras sintetizadas no presente trabalho foram analisadas operando-se um espectrômetro da marca PANalytical, modelo Epsilon 3^X, empregando o método do pó solto, obtendo por fim, a composição percentual elementar de cada metal presente na composição das amostras analisadas.

4.3.6. Refinamento Rietveld

O refinamento das estruturas cristalinas foi realizado com a finalidade de estudar a célula unitária, mais precisamente verificando os parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), posições atômicas (x , y e z) e volume de célula unitária (V). Os parâmetros de anisotropia, fator ocupacional e funções de largura de linha - FWHM (U , V e W), também, foram de fundamental importância para compreender o direcionamento preferencial de crescimento, planos cristalinos e microdeformações inerentes aos microcristais. O refinamento Rietveld foi realizado verificando a concordância dos resultados dos

parâmetros R de correlação: *expected R factor* (R_{exp}); *weighted profile R-factor* (R_{wp}); *qui-quadrado* (χ^2) e *goodnes of fit* (S).

4.4. Ensaios Fotocatalíticos

A eficiência catalítica dos catalisadores compostos pelas amostras sintetizadas foi estudada mediante ensaios de fotodegradação em solução aquosa utilizando a metodologia descrita por Cavalcante e colaboradores (2012) e Roca e colaboradores (2015). Para tanto, foram utilizadas duas condições experimentais:

- (i) 60 mg dos catalisadores em 100 mL de solução 1×10^{-5} mol L⁻¹ (4,72 mg L⁻¹) do corante RhB;
- (ii) 50 mg dos catalisadores para 50 mL de solução 1×10^{-5} mol L⁻¹ do corante RhB.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma câmara fotocatalítica (Figura 19) projetada e montada pelo próprio autor em parceria com o grupo de pesquisa inserido. Esta mesma consiste de uma caixa de madeira com janela frontal de vidro (a) revestido por película, dois miniventiladores (b), seis lâmpadas fluorescentes germicidas de comprimento de onda de 532,7 nm distribuídas no interior da caixa (c), refletidas por espelhos fixos (d) direcionados ao reator fotocatalítico de quartzo (e) produzindo 578 Lux de incidência luminosa, utilizando um agitador magnético (f) para homogeneizar a solução e uma bomba de aquário para oxigenação da solução.

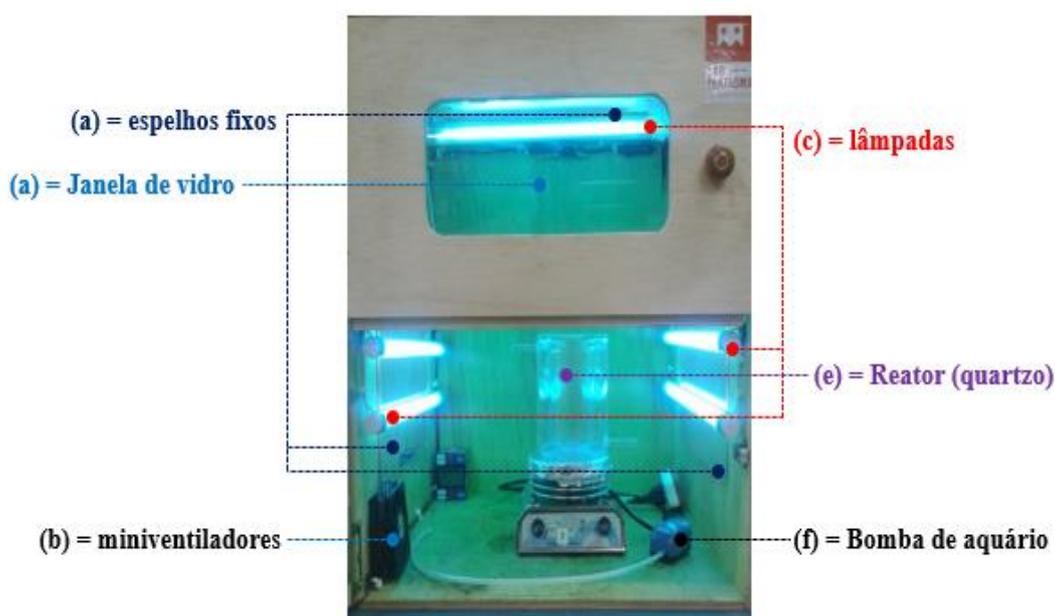


Figura 19. Aparato utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

As soluções foram monitoradas retirando-se alíquotas de 5,0 mL de solução em intervalos de tempo de 10 min, seguidas de centrifugação por 5 min sob rotação de 4.500 rpm, desprezando-se o precipitado. Os dados foram coletados em um espectrofotômetro UV-vis da marca Thermo Scientific™, modelo GENESYS 10S, utilizando cubetas de quartzo no intervalo espectral de 200 a 900 nm, avaliando o valor máximo de absorção dos corantes RhB e RBBR, nos comprimentos de onda 592 e 545 nm, respectivamente.

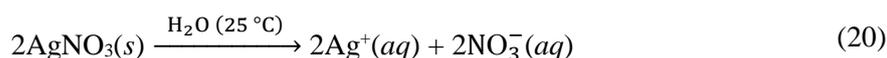
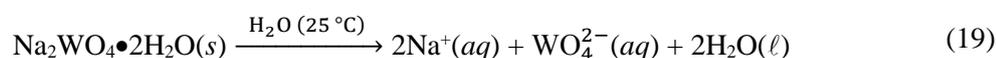


Figura 20. Espectrofotômetro UV-vis da marca Thermo Scientific™, modelo GENESYS 10S.

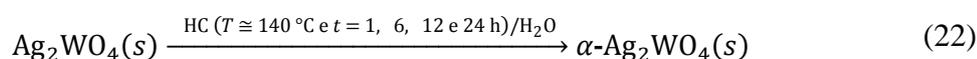
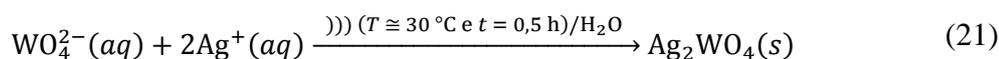
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese das amostras pelo método sonoquímico (SQ), Hidrotermal convencional (HC) e combinação dos dois respectivos métodos (SQ+HC)

A reação de formação dos microcristais de tungstato de prata (Ag_2WO_4) é antecedida pela hidrólise dos sais: tungstato de sódio dihidratado - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Equação 19), solubilidade $\cong 200 \text{ mg L}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e nitrato de prata - AgNO_3 (Equação 20), solubilidade $\cong 189 \text{ g L}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), em béqueres separadamente. Quando misturadas as duas soluções houve a nítida mudança da coloração, que após os 30 min de agitação magnética, passou a cor bege, característico de tungstato de prata (CAVALCANTE *et al.*, 2012).



Após a solubilidade dos sais as soluções são misturada e nos 30 min de agitação magnética verificou-se a mudança de coloração da suspensão, como indício da reatividade dos íons na formação inicialmente dos microcristais, seguido pela etapa de síntese sonoquímica [))), durante 30 min, e por fim, síntese hidrotérmica convencional (HC), nos tempos de 1, 6, 12 e 24 h, obtendo um sólido de cor bege. Nas Equações 21 e 22, encontram-se mostrados os processos, tempo de síntese e temperaturas empregadas na obtenção das microestruturas omitindo-se a presença dos íons espectadores.



O esquema mostrado na Figura 21, resume os métodos de síntese empregados (SQ, HC e SQ+HC) para a obtenção das nove amostras estudadas no presente trabalho, neste mesmo esquema, torna-se possível notar a diferença na textura e cor dos pós obtidos, que mediante ao acréscimo do tempo de síntese notou-se uma leve alteração da coloração bege claro para bege escuro.

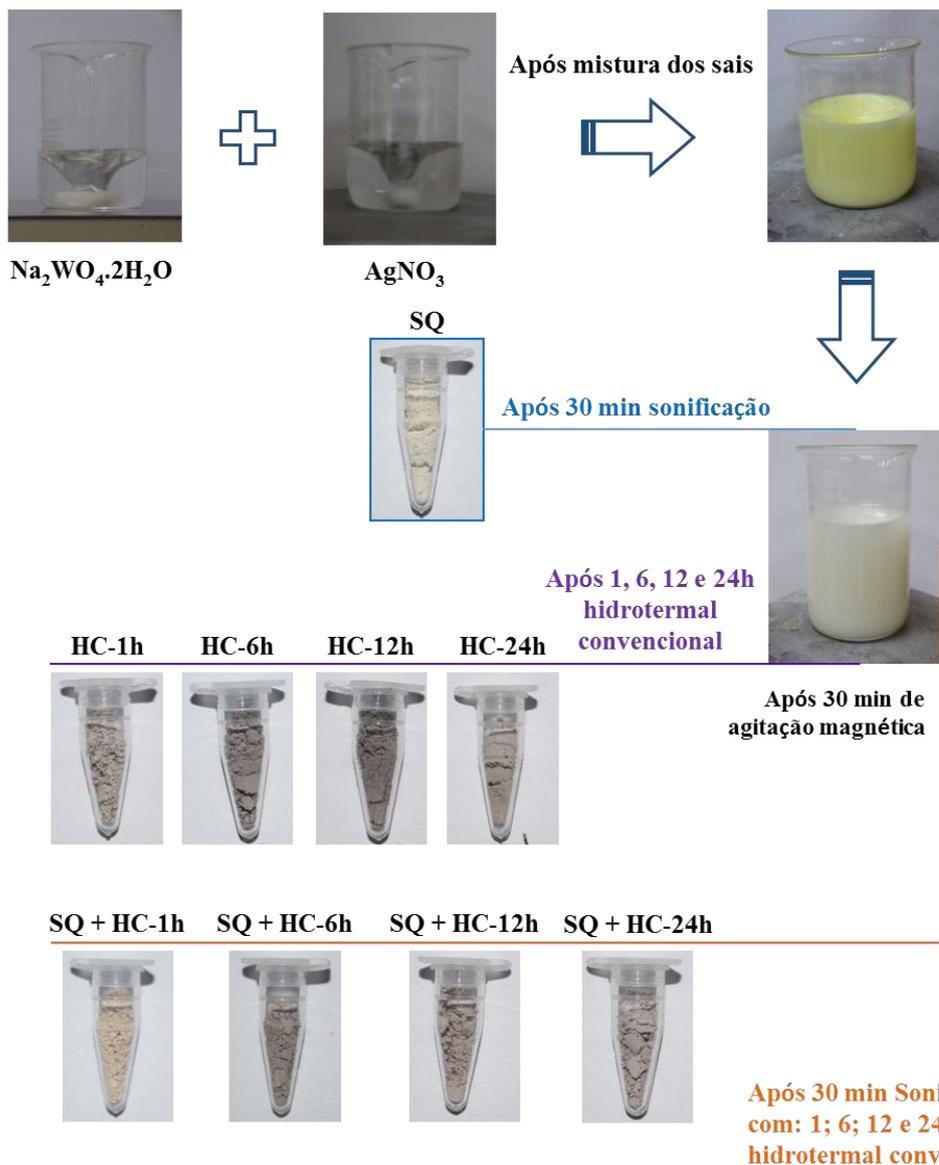


Figura 21. Esquema do procedimento de síntese das amostras SQ, HC-1h, HC-6h, HC-12, HC-24h, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

5.2. Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

A Figura 22 mostra o difratograma da amostra sintetizada utilizando a síntese sonoquímica no tempo de 30 min sob temperatura próxima de 30 °C. Após a indexação realizada para as reflexões pertinentes aos planos cristalográficos para a amostra (SQ), pôde-se identificar a existência de três polimorfos do tungstato de prata compondo a referida amostra. Haja visto a presença das reflexões em $2\theta = 31,6, 15,8$ e $26,9^\circ$, justificados pela concordância com os dados contidos nas fichas cristalográficas JCPDS de números: 31-64, 33-1195 e 33-1197, correspondentes as estruturas ortorrômbica (fase

alfa), hexagonal (fase beta) e cúbica (fase gama), respectivamente (CAVALCANTE *et al.*, 2012; BERG e JUFFERMANS, 1981; LEMOS *et al.*, 2016; ROCA *et al.*, 2016).

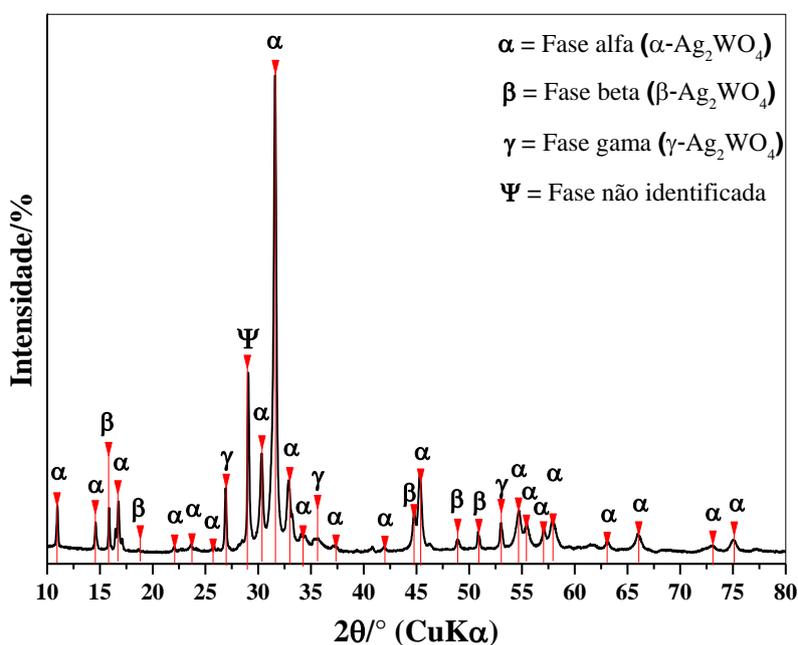


Figura 22. Difração de raios X da amostra sintetizada pelo método SQ.

Houve o surgimento da reflexão em $2\theta = 29,1^\circ$ não sendo associada há nenhum dos polimorfos do tungstato de prata. Adiantando discussões futuras, verificou-se que este mesmo, diminui de intensidade quando combinado o método sonoquímico com hidrotérmico convencional, havendo resquício desta fase no tempo de 1 h, tornando-se ausente no tempo de 6, 12 e 24 h de síntese, todas sob temperatura de 140°C .

Golino (2015) estudando o mecanismo de condução elétrica na interface de microestruturas de tungstato de prata, empregando a síntese por micro-ondas hidrotermal a 50°C , reporta do surgimento de uma reflexão em $2\theta \cong 29,1^\circ$, descrevendo-a, como correspondente a uma fase não identificada. No entanto, quando processado a síntese sob temperatura de 60°C , houve o total desaparecimento do referido plano de reflexão. O autor acrescenta ainda, que o pico possa ser correspondente à alguma fase de tungstato de prata deficiente de oxigênio, tal como o $\text{Ag}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Os fitratogramas de raios X para os tungstatos de prata sintetizado pelo método HC nos tempos de 1 (HC-1h), 6 (HC-14h), 12 (HC-12h) e 24 h (HC-24h), encontram-se disposto na Figura 23. A partir da indexação dos planos cristalográficos, confirmou-se a formação da fase alfa ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) de sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial

$Pn2n$ e grupo pontual C_{2v}^{10} , concordando com as informações apresentadas no cartão ICSD de número 4165, não havendo a presença de fases secundárias (CAVALCANTE *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2015; ROCA *et al.*, 2015; SREEDEVI *et al.*, 2015).

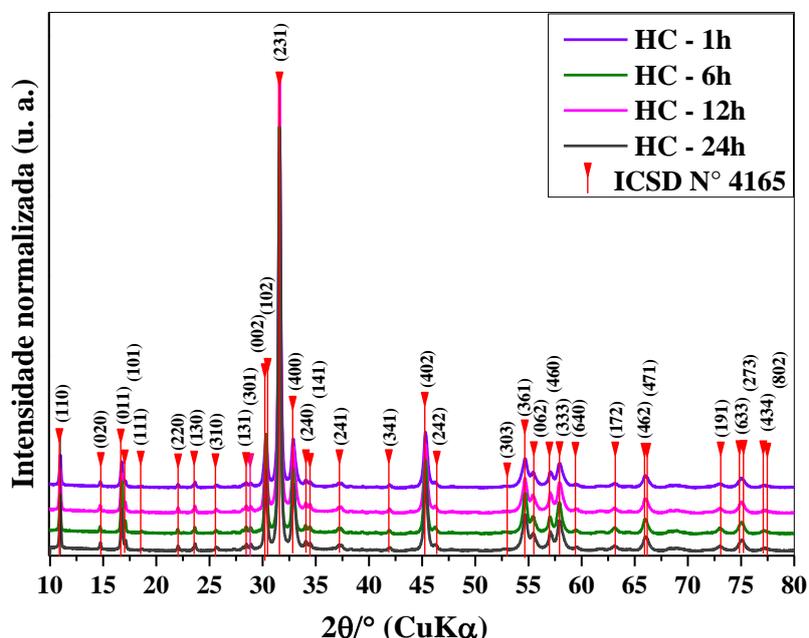


Figura 23. Difratograma das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, obtidas sob temperatura constante de 140 °C.

Os dados de difração foram refinados empregando o método de Rietveld (YOUNG *et al.*, 1977), consistindo, portanto, em computar os valores das intensidades de difração experimental correlacionando-os com os valores do padrão de difração pelo método dos mínimos quadrados, neste trabalho, aplicando a função *Pseudo-Voigt*.

O método Rietveld, possibilitou ainda, analisar informações quanto aos parâmetros de rede, posições atômicas, fator ocupacional e térmico, largura de linha, *background* e reflexões preferenciais (ROCA *et al.*, 2015; CAVALCANTE *et al.*, 2012).

Os fatores de correlação [(*expected R factor* (R_{exp}), *weighted profile R-factor* (R_{wp}), *qui-quadrado* (χ^2) e *goodnes-of-fit* (S)], utilizados para avaliar o quão confiável e próximo estão os valores teóricos (Y_{cal}) dos valores experimentais (Y_{obs}), por meio do residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$) foram fundamentais para discernir das informações gráficas e dados obtidos (arquivo output), gerado pelo software utilizado (KUMAR *et al.*, 2015).

O resultado do refinamento estrutural para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, utilizando o método de Rietveld, encontra-se disposto em partes na Figura

24(a-d), e Tabela 10, computando-os utilizando o *software Fullprof*, versão Junho de 2016, com sistema operacional Windows 10.

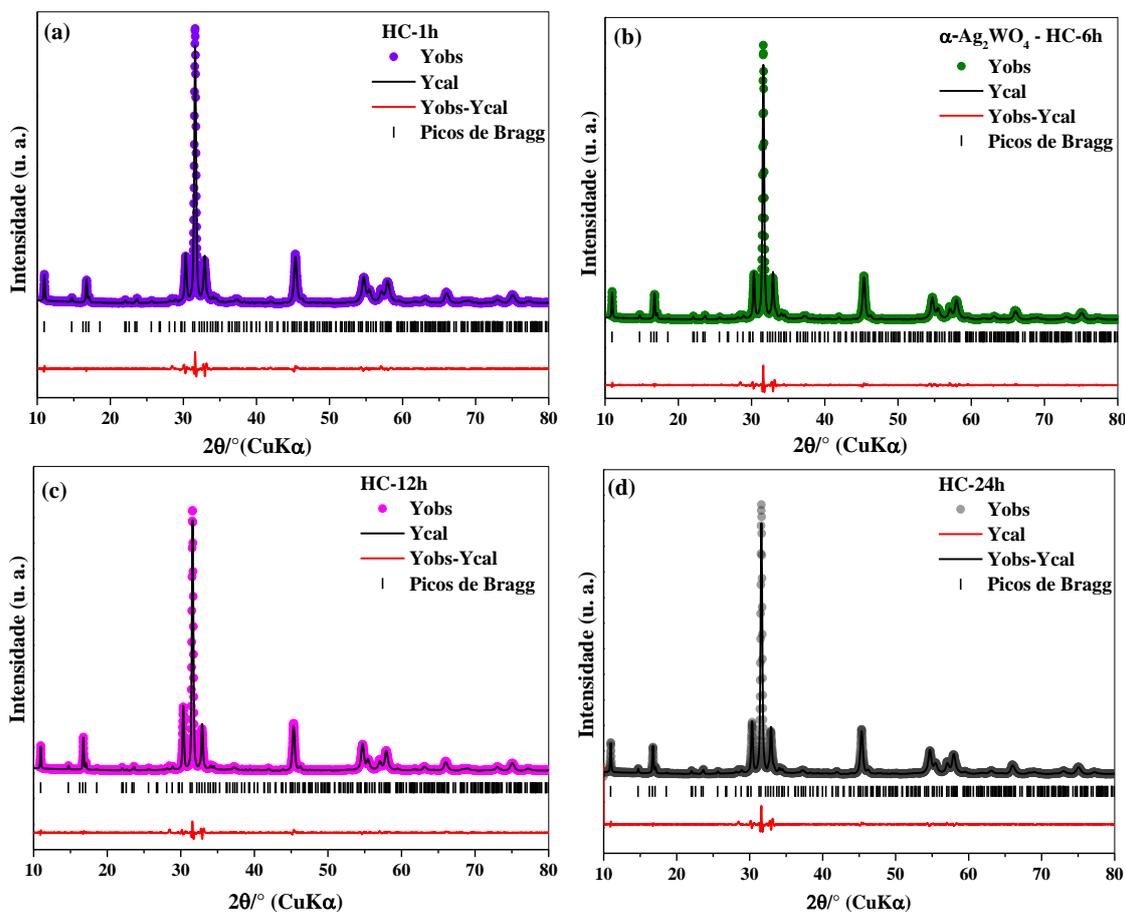


Figura 24. Resultado do refinamento Rietveld das amostras HC-1h (a), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), a partir dos dados de difração.

O perfil gráfico apresentado na Figura 24, obtido a partir dos refinamentos realizados, mantiveram-se em boa concordância com os valores computados para os dados experimentais (Y_{obs}) com relação aos valores teóricos (Y_{cal}), apresentando pouca diferença entre estes, como pode ser observado pela linha residual ($Y_{obs}-Y_{cal}$). A indexação de todos os picos confirmou a presença de somente a fase alfa para o tungstato de prata, não havendo, portanto, resquícios de fases secundárias.

Os valores de parâmetros de rede e volume de célula unitária para o tungstato de prata (α -Ag₂WO₄), obtidos a partir do refinamento estrutural realizado, encontram-se dispostos na Tabela 10, verificando-se que nos tempos de síntese de 1 e 12 h, correspondentes as amostras HC-1h e HC-12h, houve o decréscimo do volume da célula unitária ao comparado com o volume das demais amostras (HC-6h e HC-24h). A observação apresentada acerca do volume de célula unitária é resultado da modificação

da morfologia das microestruturas com o acréscimo do tempo de síntese, havendo a distorção, como também, defeitos nos clusters $[WO_8]$ e $[AgO_y]$ ($y = 2, 4, 6$ e 7) (ROCA *et al.*, 2015).

Tabela 10. Valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume de célula unitária (V), qui-quadrado (χ^2) e *goodnes of fit* (S) para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)			$V/\text{Å}^3$	χ^2	S
	a	b	c			
ICSD n° 4165	10,893(2)	12,034(7)	5,924(5)	775,56	-	-
HC-1h	10,882(2)	12,017(1)	5,895(1)	770,89(2)	4,19	2,04
HC-6h	10,881(8)	12,021(3)	5,894(7)	771,11(1)	4,41	2,08
HC-12h	10,878(2)	12,019(1)	5,894(7)	770,70(6)	4,37	2,09
HC-24h	10,886(9)	12,024(3)	5,891(2)	771,21(4)	4,37	2,09

Na Tabela 11 dispõem-se dos resultados obtidos para as posições atômicas (x , y e z) e parâmetros R de concordância (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) a partir do refinamento Rietveld das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

A organização dos clusters na célula unitária para as microestruturas de tungstato de prata sintetizadas sofreram significante modificações com o acréscimo do tempo de síntese, principalmente quanto as posições atômicas dos átomos de prata (Ag) e oxigênio (O) ao comparado com as literaturas adotadas, corroborando com os valores de volume de célula unitária obtidos (PEREIRA *et al.*, 2016; CAVALCANTE *et al.*, 2012). A observação realizada está associada principalmente com a distorção dos clusters $[AgO_y]$, para $y = 2, 4, 6$ e 7 (LONGO *et al.*, 2013; ANDRÉS *et al.*, 2014).

Analisando os parâmetros de rede (Tabela 10) para as microestruturas obtidas pelo método hidrotermal convencional à temperatura de 140°C , compostas pelas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, verificou-se que o eixo c sofreu decréscimo com o aumento do tempo de síntese de $5,8950$ (HC-1h) para $5,8912 \text{ \AA}$ (HC-6h). No entanto, os valores do tamanho dos eixos a e b , para a célula unitária, sofreram flutuações com o acréscimo do tempo de síntese, obtendo o maior valor ($a = 10,8869 \text{ \AA}$ e $b = 12,0243 \text{ \AA}$) para os referidos eixos, no tempo de síntese de 12 h (HC-12h).

Na Figura 25 encontra-se apresentado o padrão de difração para as amostras sintetizadas pela combinação dos métodos sonoquímico (SQ) juntamente com o método

hidrotermal convencional (HC) nos tempos de 1 (SQ+HC-1h), 6 (SQ+HC-6h), 12 (SQ+HC-12h) e 24 h (SQ+HC-24h), sob temperatura constante de 140 °C.

Mediante análise do difratograma obtido para a amostra SQ+HC-1h evidenciou-se a presença de resquícios de uma fase não identificada, tal qual descrita por Golio e colaboradores (2015), como já descrita na discussão do difratogramas da amostra SQ. No entanto, a elevação do tempo de síntese de 1 h, para 6, 12 e 24 h, resultou na conversão total dos precursor na fase alfa para o tungstato de prata, corroborando com os dados contidos no cartão ICSD N° 4165 (ANDRÉS *et al.*, 2014, BERG e JUFFERMANS, 1982).

A partir dos dados de difração apresentados na Figura 25, pode-se realizar o refinamento estrutural, como apresentado em partes na Figura 26. Ressalta-se, que para a amostra SQ+HC-1h, foi estudado somente a fase majoritária (α -Ag₂WO₄), tendo em vista que não foi possível indexar e identificar a fase correspondente aos picos de pouca intensidade referente às reflexões em 15,9, 29,0, 35,6 e 40,6 °.

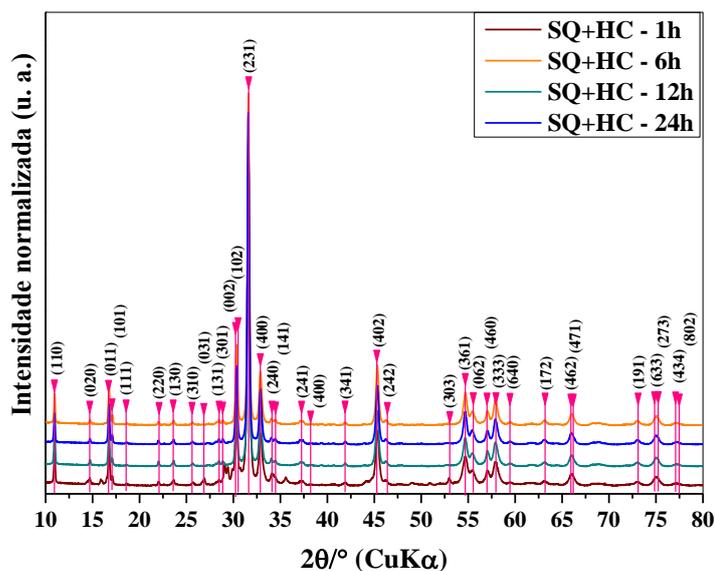


Figura 25. Difratogramas das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, obtidas sob temperatura constante de 140 °C.

Tabela 11. Resultados obtidos para as posições atômicas (x , y e z), wyckoff, sítios e parâmetros R de concordância (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) a partir do refinamento Rietveld das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

HC-1h						HC-6h					
Átomo	Occ	B*	x	y	z	Átomo	Occ	B*	x	y	z
W1	1,12376	0	0,23929	0	0,47826	W1	1,14498	0	0,24689	0	0,49242
W2	0,50736	0,85094	0	0,82762	0,5	W2	0,48296	0	0	0,82428	0,5
W3	0,69697	1,89570	0	0,14585	0,5	W3	0,69363	0	0	0,14644	0,5
Ag1	1,16838	0	0,76394	0,17067	1,03322	Ag1	1,19949	0	0,76155	0,16800	1,01310
Ag2	1,54780	0	0,24236	0,82263	0,00184	Ag2	1,42944	0	0,24250	0,81967	0
Ag3	0,50094	0	0	0,98399	0	Ag3	0,49440	0	0	0,97812	0
Ag4	0,69036	0	0	0,66347	0	Ag4	0,74504	0	0	0,65444	0
Ag5	0,62998	0	0	0,36604	0	Ag5	0,63076	0	0	0,36138	0
Ag6	0,68797	0	0	0,50872	0,5	Ag6	0,69067	0	0	0,51156	0,5
O1	1,64553	0	0,08959	0,53368	0,72898	O1	1,99276	0	0,08254	0,52063	0,79156
O2	1,85213	0	0,32666	0,21858	0,31780	O2	1,12086	0	0,29869	0,20690	0,37980
O3	1,70961	0	0,44910	0,61952	0,74246	O3	0,98371	0	0,42101	0,60628	0,77384
O4	1,85679	0	0,51735	0,29126	0,81916	O4	2,35310	0	0,52210	0,28647	0,85554
O5	1,03516	0	0,35086	0,47241	0,19210	O5	1,66630	0	0,35392	0,47150	0,20306
O6	2,14205	0	0,34488	0,42239	0,81845	O6	2,46913	0	0,35140	0,40870	0,85598
O7	2,05567	0	0,84929	0,61846	0,80304	O7	2,34173	0	0,87746	0,62273	0,77343
O8	1,50315	0	0,60802	0,50234	0,69897	O8	0,91674	0	0,70187	0,43980	0,39484

Parâmetros $R_{wp} = 8,98$, $R_{Bragg} = 2,51$ e $R_p = 7,94\%$, $Occ =$ Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

Parâmetros $R_{wp} = 8,45$, $R_{Bragg} = 2,76\%$ e $R_p = 7,29\%$, $Occ =$ Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

Continuação da Tabela 11.

HC-12h						HC-24h					
Átomo	Occ	B*	x	y	z	Átomo	Occ	B*	x	y	z
W1	1,28869	0	0,24843	0	0,47753	W1	1,79191	0	0,24616	0	0,49597
W2	0,48014	0	0	0,83204	0,5	W2	0,84483	0	0	0,83403	0,5
W3	0,73775	0	0	0,15120	0,5	W3	1,04714	0	0	0,14471	0,5
Ag1	1,32992	0	0,75935	0,16867	1,02447	Ag1	1,72192	0	0,76267	0,16875	1,02762
Ag2	1,65363	0	0,24690	0,82594	0	Ag2	2,37465	0	0,24218	0,82670	0
Ag3	0,49717	0	0	0,97711	0	Ag3	0,78388	0	0	0,97286	0
Ag4	0,79979	0	0	0,65929	0	Ag4	1,17325	0	0	0,65833	0
Ag5	0,78174	0	0	0,36822	0	Ag5	0,89206	0	0	0,36183	0
Ag6	0,79850	0	0	0,50902	0,5	Ag6	1,17247	0	0	0,51023	0,5
O1	1,35348	0	0,08957	0,53567	0,75148	O1	2,23856	0	0,08990	0,52724	0,76323
O2	1,51400	0	0,33098	0,22547	0,37583	O2	2,35680	0	0,32340	0,22756	0,40860
O3	2,32945	0	0,44352	0,61709	0,78547	O3	1,29133	0	0,33533	0,65054	0,84902
O4	3,53895	0	0,52485	0,29264	0,85838	O4	1,49781	0	0,52773	0,26021	0,86557
O5	1,89507	0	0,31304	0,44437	0,14100	O5	1,75972	0	0,37077	0,52154	0,20266
O6	2,86886	0	0,36548	0,41233	0,78392	O6	3,56992	0	0,35001	0,40826	0,84056
O7	2,63498	0	0,85824	0,62296	0,80414	O7	2,96740	0	0,86362	0,61752	0,77480
O8	1,93503	0	0,61131	0,50983	0,70318	O8	0,33015	0	0,64883	0,90730	0,54813

Parâmetros $R_{wp} = 8,45$, $R_{Bragg} = 2,76$ e $R_p = 7,29\%$, Occ = Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

Parâmetros $R_{wp} = 9,0$, $R_{Bragg} = 2,87$ e $R_p = 7,77\%$, Occ = Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

O perfil gráfico para o refinamento estrutural realizado para as amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h), apresentou boa concordância com os apresentados pelas literaturas consultadas, apresentando pouca diferença dos dados experimentais com relação aos dados teóricos, observado pela linha correspondente ao residual (ROCA *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016). Para a amostra SQ+HC-1h, apresentada pela Figura 26(a), houve o surgimento das reflexões no gráfico residual em 15,9; 29,0; 35,6 e 40,6 °, como resposta a ausência dos picos de difração teórico correspondente a fase não indexada e não computada no refinamento.

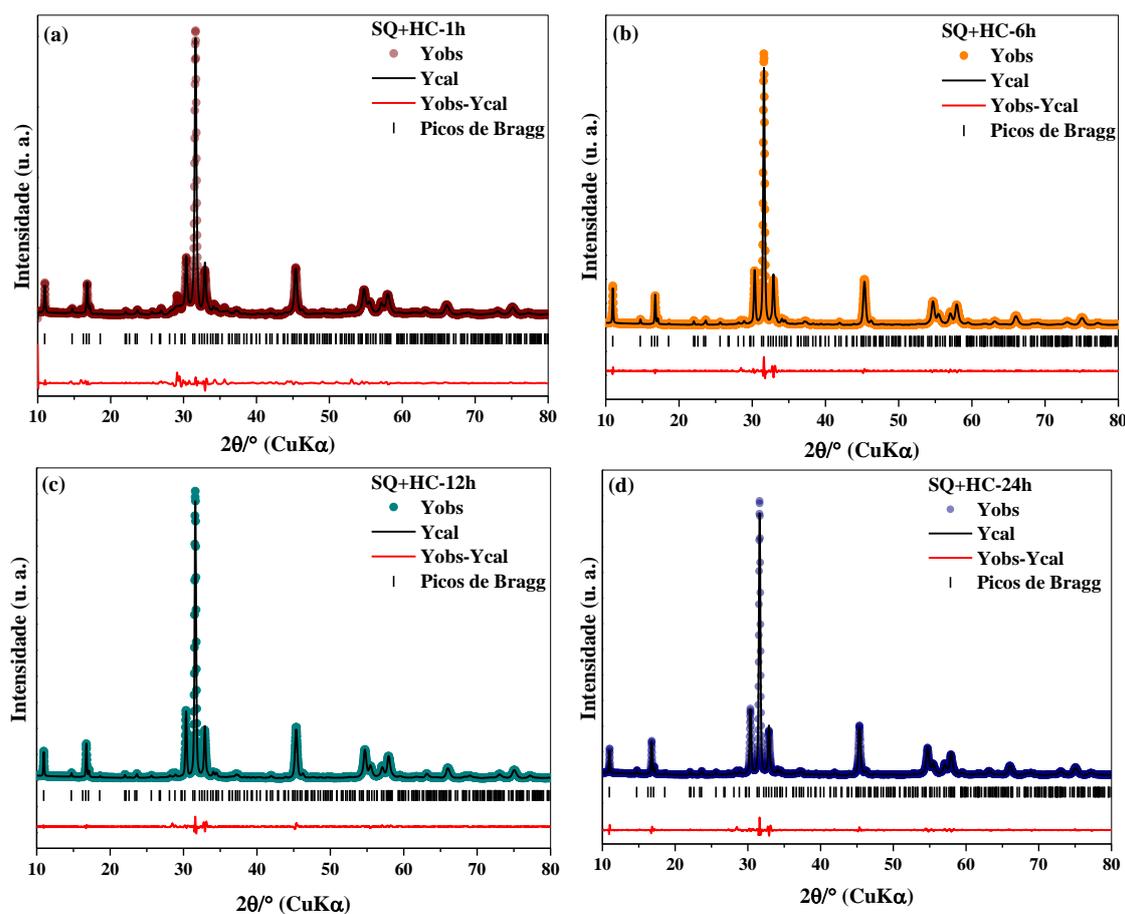


Figura 26. Resultado do refinamento Rietveld das amostras SQ+HC-1h (a), SQ+HC-6h (b), SQ+HC-12h (c) e SQ+HC-24h (d), a partir dos dados de difração.

Dados obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, encontram-se dispostos na Tabela 12 e Tabela 13. Nota-se que os valores dos parâmetros de rede para a célula unitária apresentaram-se menores do que ao comparado com os valores contidos no cartão ICSD N° 4165, dentre esses, a amostra SQ+HC-6h apresentou maior valor para o comprimento dos eixos: $a = 10,8888 \text{ \AA}$, $b = 12,0238 \text{ \AA}$ e $c = 5,8931 \text{ \AA}$. O volume de célula unitária para todas as amostras foi menor ao comparado com o disposto no cartão

ICSD N° 4165 ($V = 775,56 \text{ \AA}^3$), resultando no maior volume de célula unitária para a amostra SQ+HC-6h, $V = 771,558 \text{ \AA}^3$.

Tabela 12. Valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume de célula unitária (V), qui-quadrado e *goodnes of fit* (S) para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)			$V/\text{Å}^3$	χ^2	S
	a	b	c			
ICSD n° 4165	10,893(2)	12,034(7)	5,924(5)	775,56	-	-
SQ+HC-1h	10,875(9)	12,007(8)	5,885(9)	768,66(7)	10,9	3,3
SQ+HC-6h	10,888(8)	12,023(8)	5,893(1)	771,55(8)	4,3	2,0
SQ+HC-12h	10,885(8)	12,021(8)	5,890(2)	770,83(6)	4,25	2,0
SQ+HC-24h	10,887(2)	12,016(2)	5,889(1)	770,40(6)	4,36	2,0

A análise dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas pelos métodos hidrotermal (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e sonoquímico/hidrotermal (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h), mostrou que a amostra HC-1h (tempo de 1 h) teve maior dimensão para todos os eixos comparada com a amostra SQ+HC-1h. No tempo de 6 h, a amostra HC-6h resultou no maior tamanho do comprimento dos eixos a e b , ao comparado com a amostra SQ+HC-6h, no entanto, o menor tamanho do eixo c dentre as duas. Para a amostra SQ+HC-12h, síntese realizada no tempo de 12 h, apresentou os maiores comprimentos para os eixos a e b , ao comparado com a amostra HC-12h. Por fim, as sínteses processadas no tempo de 24 h, revelaram mediante análise realizada, que a amostra SQ+HC-24h apresentou maior comprimento para os eixos a e c , ao comparado com a amostra HC-24h.

Cavalcante e colaboradores (2012), reporta a obtenção de microcristais composto pela fase alfa ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) de tungstato de prata, utilizando os métodos de síntese hidrotermal convencional (HC), sonoquímico (SQ) e precipitação química (PQ), obtendo para a síntese processada pelo método sonoquímico, os valores de $a = 10,878 \text{ \AA}$, $b = 12,009 \text{ \AA}$ e $c = 5,895 \text{ \AA}$, respectivamente, e volume de célula unitária de $770,09 \text{ \AA}^3$. Para o método hidrotermal convencional foram respectivamente iguais à $10,886$, $12,014$ e $5,893 \text{ \AA}$, com volume de célula unitária de $770,57 \text{ \AA}^3$.

Tabela 13. Resultados obtidos para as posições atômicas (x , y e z), wyckoff, sítios e parâmetros R de concordância (R_{wp} , R_{Bragg} e R_p) a partir do refinamento Rietveld das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

SQ+Hid-1h						SQ+HC-6h					
Átomo	Occ	B*	x	y	z	Átomo	Occ	B*	x	y	z
W1	1,09666	0	0,24441	0	0,49566	W1	1,59786	0	0,24637	0	0,48011
W2	0,55741	0	0	0,84492	0,5	W2	0,69191	0	0	0,82319	0,5
W3	0,73775	0	0	0,16005	0,5	W3	0,92025	0	0	0,15005	0,5
Ag1	1,46386	0	0,76122	0,16022	1,01069	Ag1	1,66410	0	0,75762	0,16676	1,01267
Ag2	1,49062	0	0,25184	0,81865	0	Ag2	2,01689	0	0,24412	0,81830	0
Ag3	0,48536	0	0	0,98742	0	Ag3	0,61286	0	0	0,97675	0
Ag4	0,80268	0	0	0,66916	0	Ag4	1,06038	0	0	0,65569	0
Ag5	0,81358	0	0	0,37394	0	Ag5	0,80797	0	0	0,36408	0
Ag6	0,68933	0	0	0,51263	0,5	Ag6	0,96178	0	0	0,51689	0,5
O1	2,04206	0	0,08957	0,53567	0,75148	O1	2,56319	0	0,06729	0,54297	0,81701
O2	1,82185	0	0,33098	0,22547	0,78547	O2	2,02169	0	0,36423	0,27117	0,32284
O3	3,09189	0	0,44352	0,61709	0,76625	O3	2,79111	0	0,41433	0,60746	0,76625
O4	3,08418	0	0,52485	0,29264	0,85838	O4	2,96976	0	0,51384	0,31608	0,87135
O5	2,09954	0	0,31304	0,44437	0,14100	O5	1,83034	0	0,27970	0,44374	0,34639
O6	2,24549	0	0,36548	0,41233	0,78392	O6	3,30221	0	0,33774	0,41490	0,83386
O7	2,55904	0	0,85824	0,62296	0,80414	O7	2,83596	0	0,86798	0,65678	0,77037
O8	3,03071	0	0,50983	0,51370	0,70318	O8	2,47693	0	0,60305	0,51370	0,75561

Parâmetros $R_{wp} = 14,6$, $R_{Bragg} = 4,41$ e $R_p = 11,3\%$, $Occ =$ Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

Parâmetros $R_{wp} = 8,48$, $R_{Bragg} = 4,06$ e $R_p = 7,11\%$, $Occ =$ Fator ocupacional e $B^* =$ Parâmetro térmico anisotrópico.

Continuação da Tabela 13.

SQ+HC-12h

Átomo	Occ	B*	x	y	z
W1	0,94265	0,32694	0,24430	0	0,48640
W2	0,46303	0,94060	0	0,81603	0,5
W3	0,51780	1,41446	0	0,14934	0,5
Ag1	0,91738	0,49272	0,75468	0,16483	1,02716
Ag2	1,14788	0,34024	0,24655	0,81521	0,00732
Ag3	0,36304	0,03253	0	0,98133	0
Ag4	0,61898	0,11130	0	0,65210	0
Ag5	0,45592	0,36092	0	0,36435	0
Ag6	0,55160	0,03700	0	0,50681	0,5
O1	0,88718	0	0,07856	0,53051	0,78494
O2	1,15789	0	0,32787	0,29296	0,32261
O3	0,75296	0	0,44437	0,62482	0,78420
O4	0,83296	0	0,49043	0,26040	0,83002
O5	0,37275	0	0,38504	0,52436	0,41114
O6	1,43282	0	0,36030	0,40926	0,81766
O7	1,09829	0	0,83756	0,63082	0,85647
O8	1,57912	0	0,59972	0,51365	0,78338

Parâmetros $R_{wp} = 8,55$, $R_{Bragg} = 4,15$ e $R_p = 7,26\%$, Occ = Fator ocupacional e B^* = Parâmetro térmico anisotrópico.

SQ+HC-24h

Átomo	Occ	B*	x	y	z
W1	0,85397	0	0,24499	0	0,48059
W2	0,41950	0	0	0,81774	0,5
W3	0,46400	0	0	0,15044	0,5
Ag1	0,80646	0	0,75630	0,16325	1,01719
Ag2	1,04964	0	0,24625	0,81571	0,00741
Ag3	0,34544	0	0	0,97686	0
Ag4	0,54527	0	0	0,65112	0
Ag5	0,40664	0	0	0,36354	0
Ag6	0,52166	0	0	0,50499	0,5
O1	0,75942	0	0,07799	0,54619	0,80064
O2	1,05665	0	0,33445	0,30837	0,32028
O3	0,90242	0	0,43837	0,63674	0,79213
O4	0,59882	0	0,48248	0,25989	0,83062
O5	0,41826	0	0,39966	0,52383	0,41913
O6	1,56008	0	0,35758	0,41172	0,82943
O7	1,29658	0	0,84462	0,64968	0,84019
O8	1,26813	0	0,59850	0,52021	0,78846

Parâmetros $R_{wp} = 8,77$, $R_{Bragg} = 4,20$ e $R_p = 7,24\%$, Occ = Fator ocupacional e B^* = Parâmetro térmico anisotrópico.

5.3. Caracterização vibracional: Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (IVTF) e espectroscopia RAMAN

A análise vibracional de infravermelho por transformada de Fourier (IVTF) realizada para a amostra SQ, na região entre 400 a 950 cm^{-1} , encontra-se apresentada na Figura 27. Os modos ativos identificados no espectro nos números de onda 928, 863, 817, 748, 687 e 595 cm^{-1} , são característicos da fase alfa para o tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), corroborando com os verificados nas literaturas consultadas (PEREIRA *et al.*, 2016; CAVALCANTE *et al.*, 2012; GEORGE, *et al.*, 2005). Partindo das informações obtidas por DRX, verificou-se da existência dos modos ativos presentes para a fase beta ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), nos mesmo números de onda 863 e 748 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos das ligações O-W-O presentes nos clusters tetraédricos (GUPTA *et al.*, 2016).

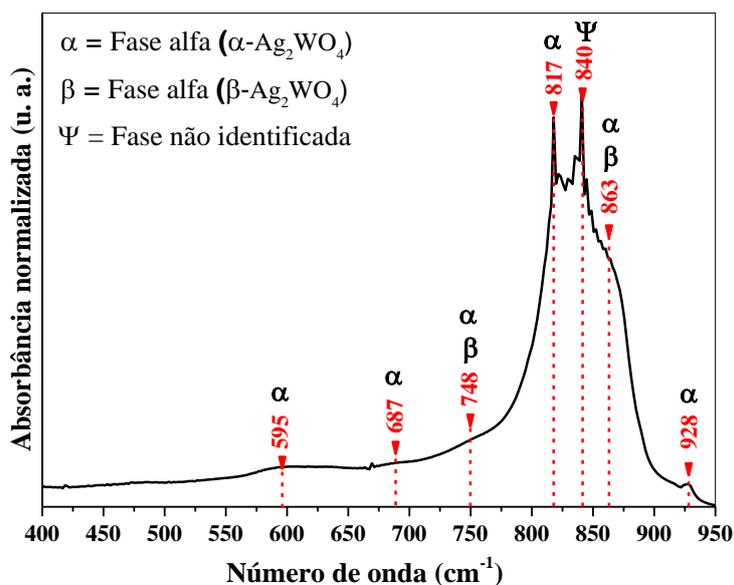


Figura 27. Espectro de infravermelho (FTIR) da amostra SQ.

Além dos modos ativos característicos das fases alfa e beta, também foi evidenciado um pico correspondente ao número de onda 840 cm^{-1} , descrito como pertencente a fase não identificado pela difração de raios X, não relatado em nenhuma das literaturas consultadas para as fases alfa e beta. No entanto, não se conseguiu nenhuma referência para a fase gama quanto aos modos ativos para a análise por IVTF, podendo este referido modo, estar relacionado com a fase em questão.

A caracterização vibracional por espectroscopia RAMAN corroborou com as informações apresentadas na espectroscopia FTIR, evidenciando os principais modos ativos para os polimorfos do tungstato de prata (Ag_2WO_4) (PEREIRA *et al.*, 2016), como disposto na Figura 28. Os modos ativos para a fase alfa foram identificados nos números de onda 880, 801, 777, 746, 664, 856, 533, 497, 365, 337, 304, 247, 207, 180, 146, 89 e 57 cm^{-1} , concordando com os valores apresentados por Longo e colaboradores (2013), ao obter tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) empregando a síntese por micro-ondas hidrotermal.

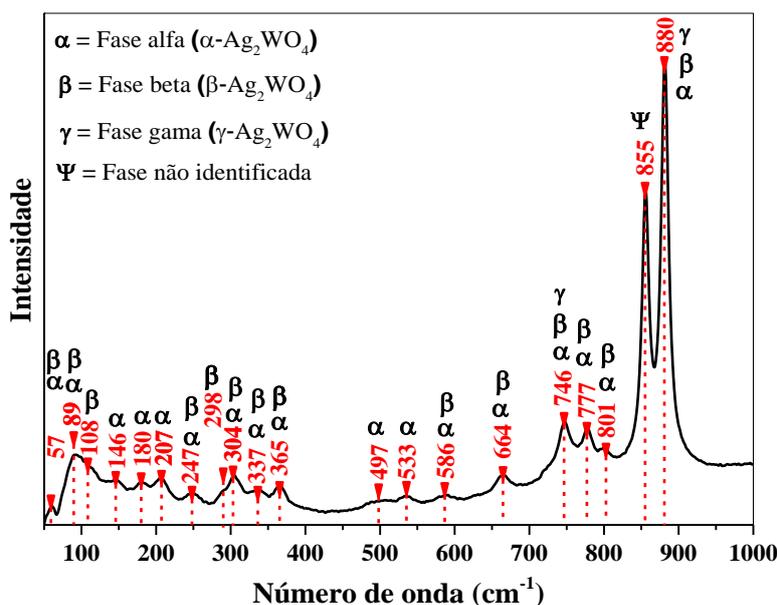


Figura 28. Espectro Raman da amostra SQ.

Os modos ativos para a fase beta referente ao tungstato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) também foram identificados no espectro apresentado na Figura 28, nos números de onda 880, 801, 777, 664, 586, 446, 365, 337, 304, 298, 247, 108, 89 e 57 cm^{-1} , todos estes concordando com os valores reportados por Gupta e colaboradores (2016) e Lemos e colaboradores (2016). Os referidos modos ativos correspondem aos estiramentos das ligações O-W-O presentes nos clusters $[\text{WO}_4]$ de geometria tetraédrica, com grupo pontual de simetria (T_d).

O modo ativo correspondente ao pico situado em 855 cm^{-1} , como apresentado no espectro Raman da Figura 28, não foi reportado em nenhuma das literaturas consultadas, portanto, como pertencente a fase não identificada (ψ). Os modos ativos referentes aos números de onda 880 e 746 cm^{-1} , referem-se a fase gama ($\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$),

conforme registrado por Roca e colaboradores (2016), ao obter as microestruturas (γ - Ag_2WO_4) utilizando a precipitação química como método de síntese.

A caracterização por IVFT para as microestruturas sintetizadas pelo método HC se deu pelos modos característicos correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações metal-oxigênio, presente na composição das amostras obtidas. Na Figura 29 são apresentados os espectros FTIR das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, no intervalo entre 400 à 950 cm^{-1} , plotado com absorbância normalizada em função do número de onda ($\bar{\nu}$).

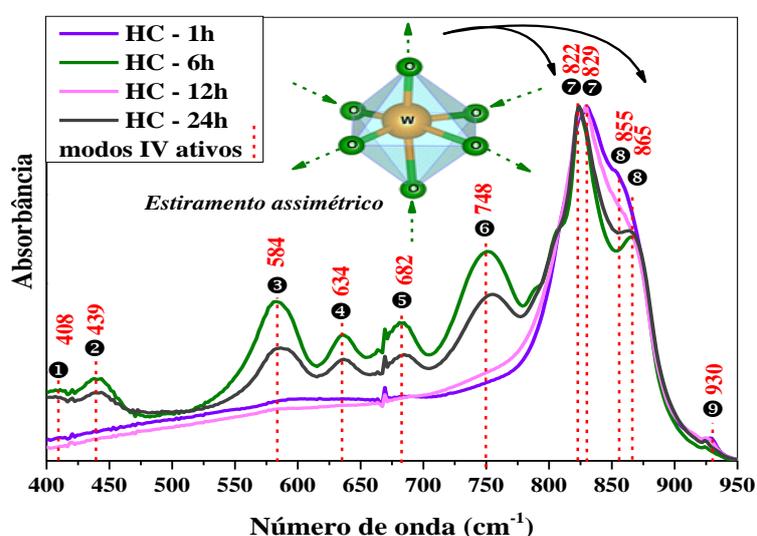


Figura 29. Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

A visualização e o estudo do gráfico resultaram na identificação de 9 modos ativos para as microestruturas sintetizadas no tempo de 6 e 24 h, com picos de vibração molecular situados em 408, 439, 584, 634, 682, 748, 822, 865 e 930 cm^{-1} , correspondentes as amostras HC-6h e HC-12h, respectivamente. Estes modos ativos estão de acordo com os apresentados por Pereira e colaboradores (2016), correspondentes a fase alfa do tungstato de prata (α - Ag_2WO_4) com estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pn2n$ e grupo pontual C_{2v}^{10} .

Os modos ativos observados em 822 e 865 cm^{-1} , correspondem aos modos de estiramento assimétrico das ligações ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}$) e ($\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{W}\rightarrow\text{O}$), respectivamente, presentes nos clusters octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$. E os outros modos ativos em 634, 681, 439, 747 e 930 cm^{-1} , estão relacionados com vibrações dos átomos de oxigênio presentes nos clusters W_2O_2 dos modos de estiramento assimétricos, estiramento das

ligações W-O-W, vibrações das ligações O-Ag-O dos clusters $[AgO_y]$, para $y = 2, 4, 6$ e 7 , e vibrações das ligações O-W-O dos clusters $[WO_6]$, respectivamente (PEREIRA *et al.*, 2016; RAMEZANI *et al.*, 2015).

Ainda na Figura 29, observa-se os modos ativos em 408, 439, 584, 634, 682 e 748 cm^{-1} , mas estes não estão perceptíveis nos espectros das amostras sintetizadas nos tempos de 1 e 12 h, nomeadas de HC-1h e HC-12h, respectivamente. Os estiramentos assimétricos das ligações metal-oxigênio pertinente aos clusters $[WO_6]$ sofreram deslocamento de 822 para 829 cm^{-1} , como também, de 865 para 855 cm^{-1} , possivelmente relacionado com o grau de desorganização dos clusters na célula unitária e por consequência, modificação na morfologia das microestruturas.

Por outro lado, Pereira e colaboradores (2016), Longo e colaboradores (2013), Cavalcante e colaboradores (2012) e Roca e colaboradores (2015) notaram que os microcristais de tungstato de prata na forma de hexágonos alongados não exibem os modos ativos referentes aos valores 408, 439, 584, 634, 682 e 748 cm^{-1} . No entanto, quando sofrem alguma modificação da morfologia a longo alcance, estes modos tornam-se facilmente perceptíveis, acreditando-se que possa está relacionado com o confinamento dos clusters $[WO_6]$ dentro das microestruturas, com pouca distorção e defeitos cristalinos presentes, o que dificulta o grau de liberdade das vibrações das ligações em questão.

Os resultados obtidos a partir da análise de FTIR (Figura 29) são apresentados na Tabela 14, do qual consta os valores dos modos ativos para as amostras sintetizadas (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e as referências consultadas.

Tabela 14. Número de onda dos modos IV ativos das amostras sintetizadas (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e referências.

Amostra	Número de onda dos modos IV ativos (cm^{-1})								
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
HC-1h	408	439	584	634	682	748	829	855	930
HC-6h	-	-	-	-	-	-	822	865	930
HC-12h	408	439	584	634	682	748	829	855	930
HC-24h	-	-	-	-	-	-	822	865	930
✘	-	442	583	635	681	747	826	864	925
☆	-	-	-	-	-	-	830	862	-

Legenda: ✘ = Pereira *et al.*, 2016; ☆ = Longo *et al.*, 2013.

A fase alfa do tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), apresenta segundo estudos realizados por Longo e colaboradores (2013), 21 modos ativos na espectroscopia Raman, sendo estes, distribuídos entre as espécies de simetria A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} e B_{2g} . A presença dos clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_6]$, deltaedrais $[\text{AgO}_7]$, tetraedrais $[\text{AgO}_4]$ e angulares $[\text{AgO}_2]$, resultam para a célula unitária, nos modos ativos apresentados na forma irreduzível como disposto na Equação 23.

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{2g} \quad (23)$$

A caracterização vibracional por espectroscopia Raman realizada com as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, encontra-se apresentada na Figura 30(a-b), em que são identificados 15 modos ativos com intensidades perceptíveis. Os modos ativos são $4A_{1g}$, $5A_{2g}$, $4B_{1g}$ e $2B_{2g}$, e o modo ativo em 882 cm^{-1} (A_{1g}) corresponde ao estiramento simétrico das ligações metal-oxigênio presente nos clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$ distorcidos (FERNANDES *et al.*, 2013; LONGO *et al.*, 2013).

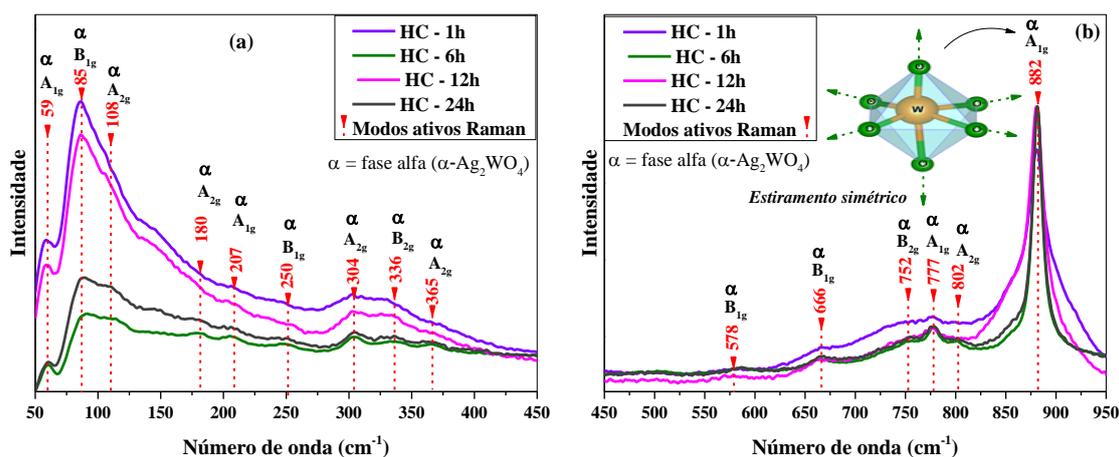


Figura 30. Espectros Raman das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, no intervalo entre 50 à 450 cm^{-1} (a) e 450 à 950 cm^{-1} (b).

Na Tabela 15 estão apresentados os modos ativos obtidos a partir da análise do espectro disposto na Figura 30, para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, concordando com os valores reportados pelas literaturas consultadas. No entanto, não foi possível identificar os modos ativos pertinentes ao elemento de simetria B_{2g} , situado nos números de onda 492 e 509 cm^{-1} , respectivamente. Longo e colaboradores (2013), reporta da dificuldade em ser identificado alguns modos ativos na espectroscopia Raman para a fase alfa de tungstato de prata, tendo em vista a pouca intensidade apresentada quando irradiada, principalmente para os elementos de simetria B_{1g} e B_{2g} .

Tabela 15. Número de onda dos modos Raman ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.

Amostra	Número de onda dos modos Raman ativos (cm ⁻¹)																
	A _{1g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{2g}	A _{1g}	B _{1g}	A _{2g}	B _{2g}	A _{2g}	B _{2g}	B _{2g}	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	B _{2g}
HC-1h	59	85	108	180	207	250	304	336	365	-	-	578	666	752	777	802	882
HC-6h	59	85	108	180	207	250	304	336	365	-	-	578	666	752	777	802	882
HC-12h	59	85	108	180	200	260	304	336	365	-	-	578	666	752	777	802	882
HC-24h	59	85	108	180	207	250	304	336	365	-	-	578	666	752	777	802	882
✕	64	84	121	179	208	249	303	343	368	492	509	593	666	752	779	800	884
☆	57	89	-	179	204	246	302	332	363	485	504	578	661	757	774	799	878

Legenda: ✕ = Pereira *et al.*, 2016; ☆ = Longo *et al.*, 2013.

A caracterização realizada por IVFT para as amostras sintetizadas combinando os métodos sonoquímico (SQ) juntamente com o método hidrotermal convencional (HC), nos tempos de 1 (SQ+HC-1h), 6 (SQ+HC-6h), 12 (SQ+HC-12h) e 24 h (SQ+HC-24h), encontra-se disposta na Figura 31. Os modos ativos identificados no intervalo entre 400 a 950 cm⁻¹, corroboram com os obtidos para as amostras HC-6h e HC-24h, descritos em discussões anteriores. Estes mesmos foram identificados em 440, 586, 636, 684, 823, 865 e 924 cm⁻¹, correspondentes aos modos de estiramento das ligações presentes nos clusters [WO₆] presentes nas microestruturas para a fase alfa de tungstato de prata (PEREIRA *et al.*, 2016).

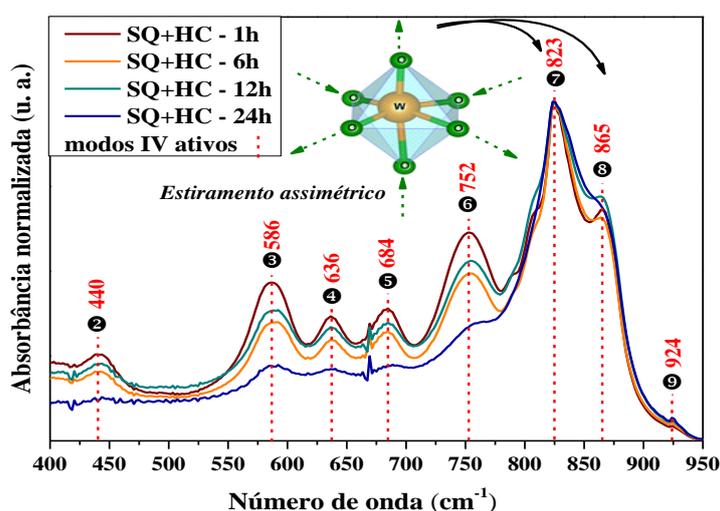


Figura 31. Espectros FTIR das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

Os resultados da análise dos espectros FTIR (Figura 31) estão dispostos na Tabela 16, em que foram comparados e identificados os modos ativos para as amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h com os reportados pelas as

literaturas consultadas. Na caracterização vibracional por FTIR, não foi possível identificar modos ativos que pudessem ser atribuídos a fase não identificada, presente na forma de resíduo para a amostra SQ+HC-1h, como descrito na discussão da difração de raios X.

Tabela 16. Número de onda dos modos IV ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.

Amostras	Número de onda dos modos IV ativos (cm ⁻¹)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SQ+HC-1h	-	440	586	636	684	752	823	865	924
SQ+HC-6h	-	440	586	636	684	752	823	865	924
SQ+HC-12h	-	440	586	636	684	752	823	865	924
SQ+HC-24h	-	-	586	636	684	752	823	865	924
⊗	-	442	583	635	684	747	826	864	925
☆	-	-	-	-	-	-	830	862	-

Legenda: ⊗ = Pereira *et al.*, 2016; ☆ = Longo *et al.*, 2013.

Os espectros Raman das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h são mostrados na Figura 32(a-b). Da análise foram identificados 18 dos 21 modos ativos para a fase alfa de tungstato de prata, sendo os valores em 878, 800, 777, 752, 665, 586, 508, 488, 365, 338, 300, 247, 206, 178, 144, 112, 87 e 61 cm⁻¹, em que o modo ativo em 878 cm⁻¹, corresponde ao estiramento simétrico das ligações O-W-O dos clusters [WO₆] (LONGO *et al.*, 2013; PINATTI *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016).

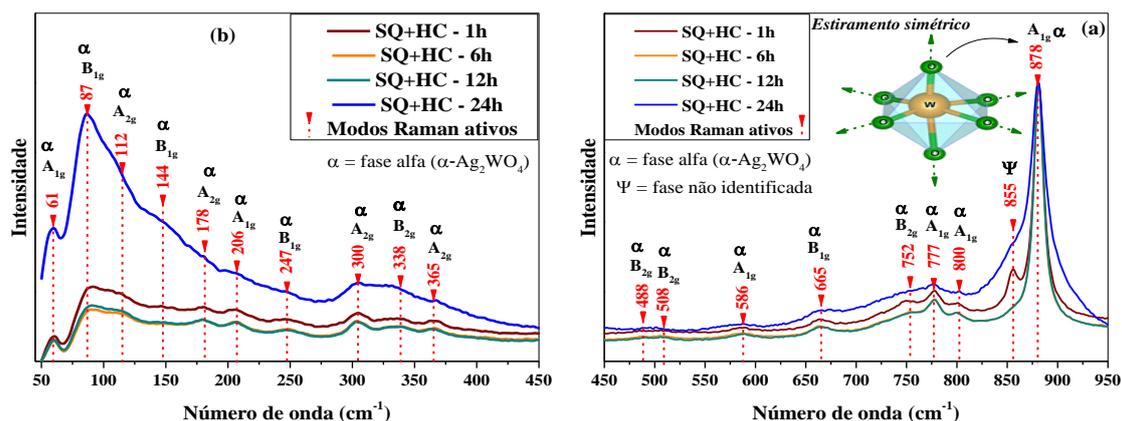


Figura 32. Espectros Raman das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h no intervalo entre 50 a 450 cm⁻¹ (a) e 450 a 950 cm⁻¹ (b).

Diferentemente da espectroscopia FTIR, verificou-se na espectroscopia Raman um modo ativo em 855 cm⁻¹, semelhante ao modo encontrado na amostra SQ (Figura 28), corroborando ainda, com as discussões apresentadas na difração de raios X, acerca da

existência de resquícios de uma fase não identificada para a amostra SQ+HC-1h. Os valores de números de onda correspondentes aos modos ativos identificados nos espectros Raman para as amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, são apresentados na Tabela 17, juntamente com os correspondentes modos vibracionais das literaturas consultadas, verificando por fim, que houve concordância com os valores obtidos por Pereira e colaboradores (2016) e Longo e colaboradores (2016).

Tabela 17. Número de onda dos modos Raman ativos das amostras sintetizadas (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) e referências.

Amostra	Número de onda dos modos Raman ativos (cm ⁻¹)																
	A _{1g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{2g}	A _{1g}	B _{1g}	A _{2g}	B _{2g}	A _{2g}	B _{2g}	B _{2g}	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	B _{2g}
SQ+HC-1h	61	87	112	178	206	247	300	338	365	488	508	586	665	752	777	800	878
SQ+HC-6h	61	87	112	178	206	247	300	338	365	488	508	586	665	752	777	800	878
SQ+HC-12h	61	87	112	178	206	247	300	338	365	488	508	586	665	752	777	800	878
SQ+HC-24h	61	87	112	178	206	247	300	338	365	488	508	586	665	752	777	800	878
✕	64	84	121	179	208	249	303	343	368	492	509	593	666	752	779	800	884
☆	57	89	-	179	204	246	302	332	363	485	504	578	661	757	774	799	878

Legenda: ✕ = Pereira *et al.*, 2016; ☆ = Longo *et al.*, 2013.

5.4. Caracterização elementar por fluorescência de raios X (FRX)

A composição elementar percentual dos metais prata (Ag) e tungstênio (W) nas amostras sintetizadas foi obtida por fluorescência de raios X (FRX), utilizando o método do pó. Na Figura 33 é apresentado os resultados da composição de Ag e W das amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

A análise dos resultados mostra que para a amostra SQ+HC-1h (tempo de síntese de 1 h) houve a diminuição de Ag de 52,5 para 51,8 % [$\Delta m(\text{Ag}) = 0,7\%$] em comparação com a amostra SQ (método sonoquímico). No entanto, ao ser elevado o tempo de síntese de 1 h para 6 e 12 h, houve aumento gradual, de Ag na composição, sendo estes valores correspondentes a 51,9 e 53,0 %, respectivamente. No tempo de síntese de 24 h, houve novamente a diminuição da percentagem de Ag na estrutura, de 53,0 para 52,7 % [$\Delta m(\text{Ag}) = 0,3\%$], embora seja menor no intervalo para a amostra SQ e SQ+HC-1h.

O método sonoquímico (SQ) é descrito em diversas literaturas como eficiente na redução e ancoragem de prata na superfície de estruturas poliméricas, óxidos, cerâmicas,

híbridos, dentre outros (GU *et al.*, 2015). Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a amostra SQ possui quantidade de Ag menor que a mostra sintetizada no tempo de 12 h (SQ+HC-12h), portanto, houve uma variação considerável na estequiometria das estruturas obtidas, corroborando com as oscilações acerca das posições atômicas verificadas na análise estrutural pelo método de Rietveld, justificando a presença de defeitos cristalinos e vacâncias, também verificado para as microdeformações estruturais observadas.

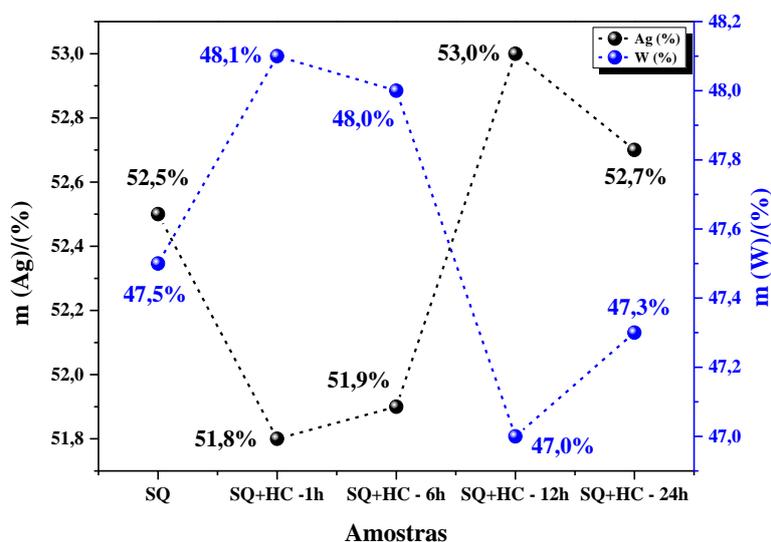


Figura 33. Massa percentual de prata (Ag) e tungstênio (W) na composição das amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

Na Tabela 18 são apresentados os valores obtidos a partir da análise por fluorescência de raios (FRX), as fórmulas químicas dos tungstatos de prata obtidos em cada uma das amostras sintetizadas. Os resultados obtidos para as fórmulas químicas confirmam a deficiência de átomos de prata nas estruturas ao comparado com o padrão, havendo, portanto, a variação no intervalo entre 1,91 (SQ+HC-1h) à 1,96 (SQ+HC-12h), quando 2 seria o valor ideal (teórico).

Tabela 18. Massa percentual dos metais prata (Ag) e tungstênio (W) presentes nas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, e fórmulas estequiométricas.

Amostra	%Ag	%W	Fórmula química
SQ	52,5	47,5	$\text{Ag}_{1,94}\text{W}_{1,02}\text{O}_4$
SQ+HC-1h	51,8	48,1	$\text{Ag}_{1,91}\text{W}_{1,04}\text{O}_4$
SQ+HC-6h	51,9	48,0	$\text{Ag}_{1,92}\text{W}_{1,04}\text{O}_4$
SQ+HC-12h	53	47,0	$\text{Ag}_{1,96}\text{W}_{1,02}\text{O}_4$
SQ+HC-24h	52,7	47,3	$\text{Ag}_{1,95}\text{W}_{1,02}\text{O}_4$
Teórico	54,0	46,0	Ag_2WO_4

Em reposta a deficiência de Ag na estrutura cristalina dos tungstatos de prata apresentada nas fórmulas químicas da Tabela 18, conseqüentemente verifica-se o acréscimo de átomos de W nos clusters da célula unitária, variando entre 1,02 (amostras SQ, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h) a 1,04 (amostras SQ+HC-1h e SQ+HC-6h). Estes valores obtidos refletem na estequiometria dos clusters $[AgO_y]$, onde $y = 2, 4, 6$ e 7 , influenciando diretamente nas transições eletrônicas e por conseqüência, na atividade semicondutora e catalítica (CAVALCANTE *et al.*, 2012; LONGO *et al.* 2013; ANDRÉS, *et al.*, 2014; ROCA *et al.*, 2015).

O aumento do tempo de síntese das amostras pelo método hidrotermal convencional HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, como observado na Figura 19, implicou na diminuição gradual da quantidade de prata (Ag) na composição das amostras, verificando um padrão diferente para o observado na Figura 18. A menor quantidade de prata na composição foi de 49,1 % para HC-24h e a maior foi de 52,9 % para HC-1h, sendo uma variação de teor de Ag $[\Delta m(Ag)]$ de 3,8 %, superior aos teores das amostras sintetizadas pela combinação dos métodos hidrotermal, juntamente com o sonoquímico (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h).

Os teores obtidos de Ag e W nas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, estão representados graficamente na Figura 34, e esses teores juntamente com suas respectivas fórmulas químicas estão mostrados na Tabela 19. Observa-se que a amostra HC-1h teve fórmula química (Ag = 1,96) próxima da fórmula teórica (Ag_2WO_4 , Ag = 2).

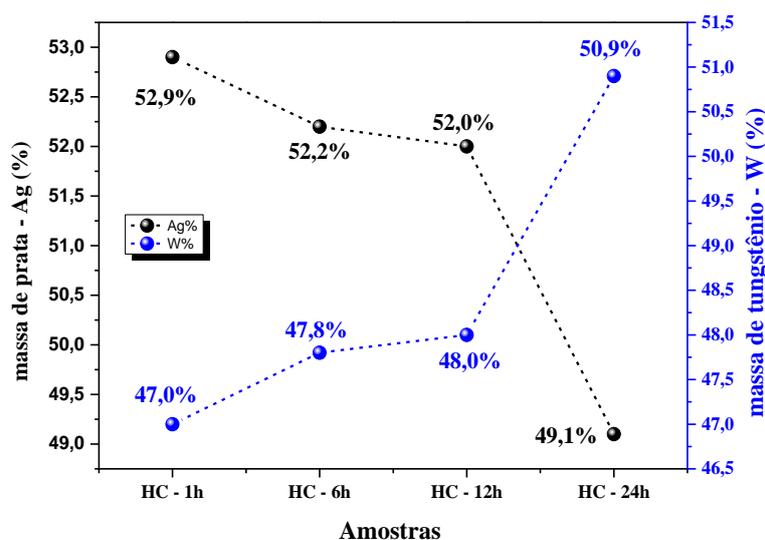


Figura 34. Massa percentual de prata (Ag) e tungstênio (W) na composição das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

No entanto, a amostra HC-24h, apresentou a maior discrepância entre as demais amostras, com teor de prata muito menor na estrutura ($Ag = 1,81$).

Tabela 19. Percentagem dos metais prata (Ag) e Tungstênio (W) presentes nas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, e fórmulas químicas.

Amostra	%Ag	%W	Fórmula química
HC-1h	52,9	47,0	$Ag_{1,96}W_{1,02}O_4$
HC-6h	52,2	47,8	$Ag_{1,93}W_{1,04}O_4$
HC-12h	52,0	48,0	$Ag_{1,93}W_{1,03}O_4$
HC-24h	49,1	50,9	$Ag_{1,81}W_{1,10}O_4$
Teórico	54,0	46,0	Ag_2WO_4

5.5. Análise por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa

A interação de um fóton de energia de magnitude igual ou superior ao valor do espaço de energia limitado entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC), também denominado de *band-gap* (E_{gap}), resulta na excitação/recombinação de elétrons presentes na BV para a BC dando origem a buracos - h^+ (CAVALCANTE *et al.*, 2013). Os semicondutores possuem geralmente valor do E_{gap} com magnitude entre 0 e 4,0 eV, havendo importante contribuição nestes valores apresentados, o tamanho de partícula, fase cristalina, presença de dopantes, existência de defeitos e vacâncias de oxigênio na rede cristalina.

Os valores de E_{gap} foram estimados utilizando a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) por reflectância difusa, utilizando o método proposto por Kumbelka e Munk-Aussig (ROCA *et al.*, 2015). A metodologia empregada consiste na conversão dos valores de comprimento de onda (λ), correspondentes ao eixo das abcissas em energia por fóton, utilizando a Equação 24.

$$E_{gap} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (24)$$

A conversão da reflectância percentual ($R\%$) dos materiais na função de Kumbelka-Munk [$F(R_\infty)$], para o eixo das ordenadas, envolvem as transições eletrônicas nos orbitais dos óxido ao longo das três dimensões, sendo estes valores, em função do comprimento de onda excitado. Na Equação 25, encontra-se disposto a equação de Kumbelka-Munk, onde: R_∞ , corresponde a absorção infinitesimal da radiação pela

amostra em função da absorção do padrão utilizado, no presente trabalho, utilizou-se o sulfato de bário (BaSO_4) como padrão, logo $R_\infty = (R_{amostra}/R_{\text{BaSO}_4})$. A constante de espalhamento do material analisado é representada por s e k , a constante de proporcionalidade (CAVALCANTE *et al.*, 2012; ROCA *et al.*, 2015; PINATTI *et al.*, 2015).

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (25)$$

Haja visto que os materiais podem exibir transições eletrônicas permitidas – n , diretas ($n = 0,5$) ou indiretas ($n = 2$) para os elétrons excitados, outras metodologias de cálculos foram desenvolvidas para obter o *band-gap* de óxidos, onde o produto da quantidade de energia contida por fóton ($h\nu$) pelo coeficiente linear de absorção (α) é proporcional ao produto da constante de proporcionalidade (C_1) pela subtração do fóton em relação ao valor de energia do *band-gap* (E_{gap}), elevado a ordem de transição, como mostrado na Equação 26.

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (26)$$

No presente trabalho foi utilizado a equação de Kumbelka-Munk modificada - $[F(R_\infty)h\nu]^2$ apresentada por Cavalcante e colaboradores (2012), apresentada pela Equação 27 onde C_2 , corresponde a constante de proporcionalidade, considerado para o tungstato de prata transições do tipo permitidas diretas, extrapolando-se a seção reta da curva parabólica dos espectros plotados da função modificada de Kumbelka-Munk em função da energia do *band-gap*.

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (27)$$

Na Figura 35 é apresentado o espectro de UV-vis da amostra SQ, o valor do $E_{gap} = 3,08$ eV foi determinado pela extrapolação da reta na seção da curva paraboloide. Estudos realizados por Cavalcante e colaboradores (2012), obtendo tungstatos de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) pelos métodos sonoquímico (SQ), hidrotermal convencional (HC) e precipitação química (PQ), obteve valores do $E_{gap} = 3,19, 3,23$ e $3,21$ eV, respectivamente. O valor do E_{gap} obtido ($E_{gap} = 3,08$ eV) é menor do que os reportados nas literaturas, assim sugere que as microestruturas obtidas possuem considerável densidades de defeitos cristalinos, o que torna as transições eletrônicas mais significativas.

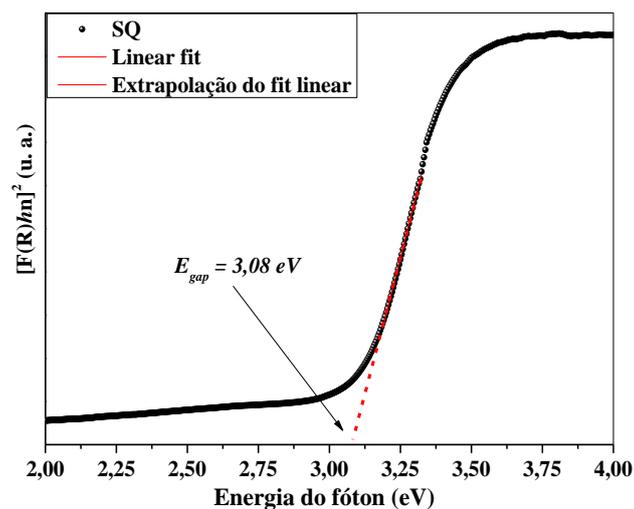


Figura 35. Espectro UV-vis por reflectância difusa da amostra SQ.

Os espectros UV-vis por reflectância difusa das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h são apresentados na Figura 36. Para a amostra HC-1h observa-se um menor valor de $E_{gap} = 3,04$ eV, enquanto que as amostras HC-6h e HC-24, apresentaram valores semelhantes de $E_{gap} = 3,06$ eV, e para a amostra HC-6h o valor intermediário de $E_{gap} = 3,05$ eV.

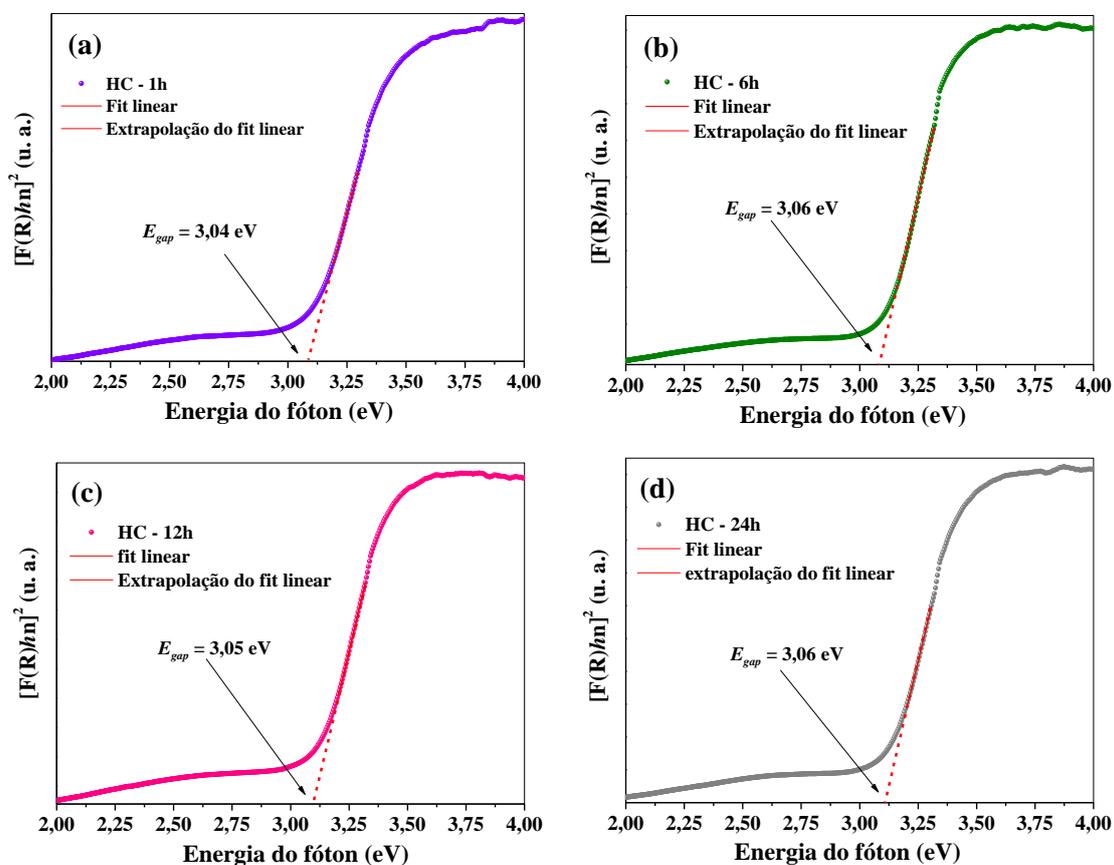


Figura 36. Espectros de UV-vis por reflectância difusa das amostras HC-1h (a), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d).

Longo e colaboradores (2013), reporta o estudo teórico e experimental de microcristais de tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) para as microestruturas com valores de $E_{gap} = 3,55$ e $3,72$ eV, respectivamente, correspondentes às transições diretas e indiretas.

A quantidade de defeitos cristalinos devido a deficiência de átomos de Ag na estrutura resultou na diminuição dos valores de E_{gap} comparados com os valores das literaturas (CAVALCANTE *et al.*, 2012; ROCA *et al.*, 2015), contribuindo portanto, com o surgimento de níveis intermediários entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Neste processo de transferência de elétrons entre as referidas bandas, os orbitais dos clusters [WO₆] e [AgO_y], para $y = 2, 4, 6$ e 7 , são de grande importância, uma vez que os átomos de prata Ag1 e Ag2 (vide Tabelas 11 e 13), encontram-se coordenados juntamente com sete átomos de oxigênio formando clusters do tipo [AgO₇], contribuindo principalmente com o orbital 4d_{xz}, o átomo de prata Ag3, encontra-se coordenado com seis átomos de oxigênio formando clusters octaédricos [AgO₆], já os átomos Ag4 e Ag5, formam clusters [AgO₄] de geometria tetraédrica com contribuições oriundas principalmente dos orbitais 4d_{xz} e 4d_{z²}, e por fim, os átomos de prata Ag6, formam clusters [AgO₂] angulares (LONGO *et al.*, 2013).

Os espectros UV-vis por reflectância difusa das amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h são apresentados na Figura 37, bem como os valores E_{gap} calculados pela equação de Kumbelka-Munk modificada (Equação 25) extrapolando-se a seção reta da curva parabolóide do espectro. Os resultados obtidos para as amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h foram de $E_{gap} = 3,08; 3,08; 3,06; 3,06$ e $3,09$ eV, respectivamente, esses valores são maiores do que os observados para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

Dentre os valores obtidos de E_{gap} das amostras, destacam-se os das amostras HC-1h (Ag_{1,96}W_{1,02}O₄), SQ+HC-6h (Ag_{1,92}W_{1,04}O₄) e SQ+HC-12h (Ag_{1,96}W_{1,02}O₄) que possuem fórmulas aproximadas do tungstato de prata estequiométrico. Os valores obtidos sugerem que os níveis intermediários presentes entre as bandas de valência e de condução tornaram-se mais presentes com o acréscimo da quantidade de prata na composição das amostras e contribuição dos clusters formados [AgO_y], para $y = 2, 4, 6$ e 7 .

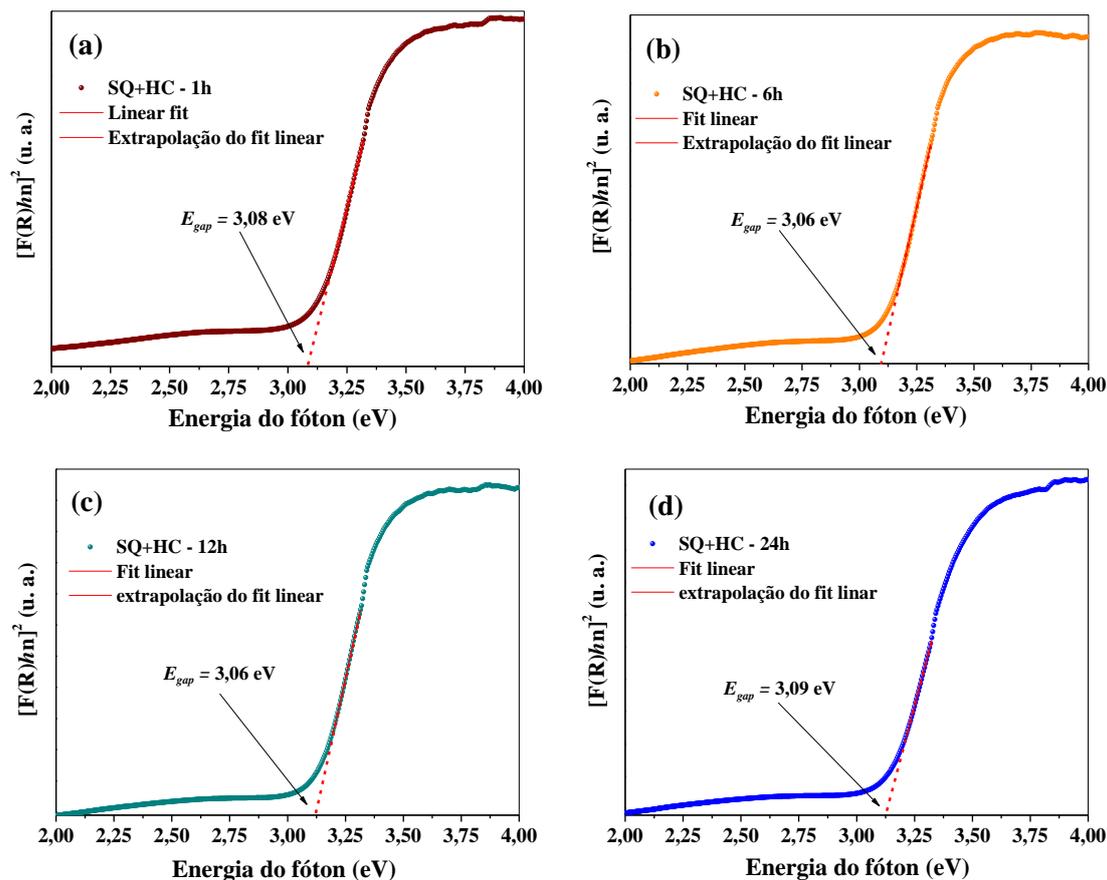


Figura 37. Espectros de UV-vis por reflectância difusa das amostras SQ+HC-1h (a), SQ+HC-6h (b), SQ+HC-12h (c) e SQ+HC-24h (d).

5.6. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos microcristais presentes nas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h, SQ+HC-24h, HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, foi avaliada a partir da análise das microimagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da estrutura cristalina, o tamanho médio dos cristais também foi mensurado.

Na Figura 38(a-b) estão apresentadas as microimagens da amostra SQ, observa-se, portanto, a presença de microcristais de tamanhos bastante variáveis, com aspecto heterogêneo. Para facilitar a visualização, optou-se por colorir os microcristais, verificando assim, existência de cristais (destaque de cor verde) que se diferenciam quanto a forma e o tamanho característico para os tungstatos de prata de fase alfa (ortorrômbica), beta (hexagonal) e gama (cúbica), sugerindo ser correspondente a fase não identificada nas caracterizações anteriores discutidas.

Corroborando com as informações apresentadas na análise por DRX, confirmou-se a presença de estruturas cúbicas e hexagonais, como também a fase ortorrômbica, no entanto, dentre todas as fases cristalinas presentes a ortorrômbica, ou seja, a fase alfa é majoritária.

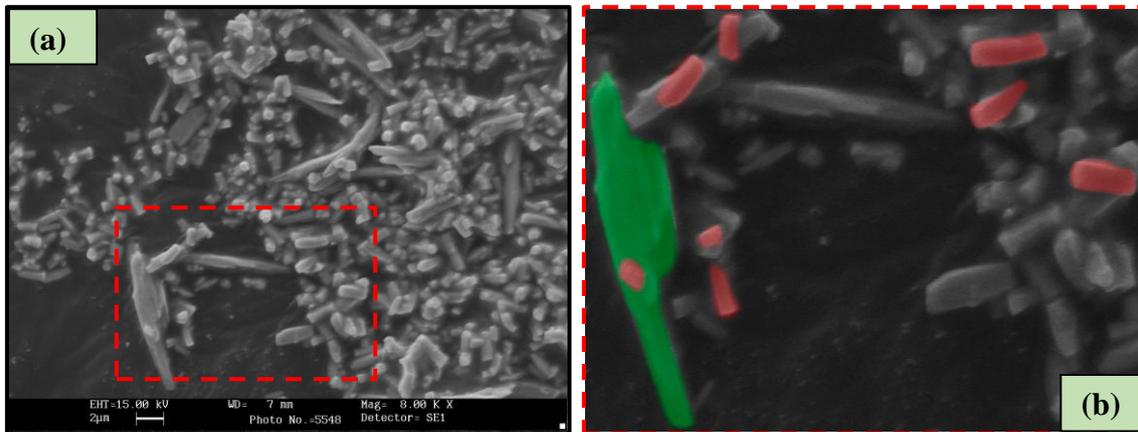


Figura 38. Micrografias da amostra SQ: panorâmica (a) e ampliada (b).

A partir das microimagens foi possível analisar a distribuição do tamanho médio dos cristais presentes, utilizando o Software ImageJ, versão 1.50i, de domínio público (disponível para download em: <https://imagej.net/Downloads>), mensurando e tabulando o comprimento e a largura de 100 microcristais. A distribuição frequência utilizada para plotar os histogramas foi baseada na função de distribuição normal, também descrita por curva normal e função Log-normal assimétrica, ou somente curva Log-normal (CAVALCANTE *et al.*, 2012). A função de distribuição normal, $[f(x)]$, pode ser entendida como a extensão natural de um histograma, resultante da contribuição de dois principais fatores, são eles: a média populacional (μ) e o desvio padrão populacional (σ) (BITTENCOURT e VIALI, 2006). Na equação 28, encontra-se disposta a equação de distribuição para uma função normal, onde x corresponde a variável aleatória no intervalo de distribuição normal.

$$f(x) = \frac{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (28)$$

A equação para a função de distribuição Log-normal, também verificada para a distribuição do tamanho médio dos microcristais, encontra-se mostrada na Equação 29 (CAVALCANTE *et al.*, 2012). O termo y_0 na referida equação corresponde ao primeiro dos valores do eixo y , A é a amplitude, ou seja, o máximo da curva de distribuição, w é

a largura, x_c é o valor da variável aleatória correspondente ao valor do centro da distribuição para todos os valores possíveis x e π é a constante.

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} \right) e^{-\left[\ln\left(\frac{x}{x_c}\right) \right]^2 / 2w^2} \quad (29)$$

Da análise do histograma de distribuição dos cristais da amostra SQ apresentado na Figura 39(a) observa-se que 46 e 34 % dos microcristais concentraram-se no intervalo entre 1,0 a 3,5 μm . Analogamente, para a largura dos microcristais implicou na distribuição média dos microcristais (\bar{X}_c) apresentado na Figura 39(b), em que teve dimensão de 0,745 μm , concentrando 30 e 42 % dos microcristais no intervalo delimitando entre 0,4 a 0,8 μm .

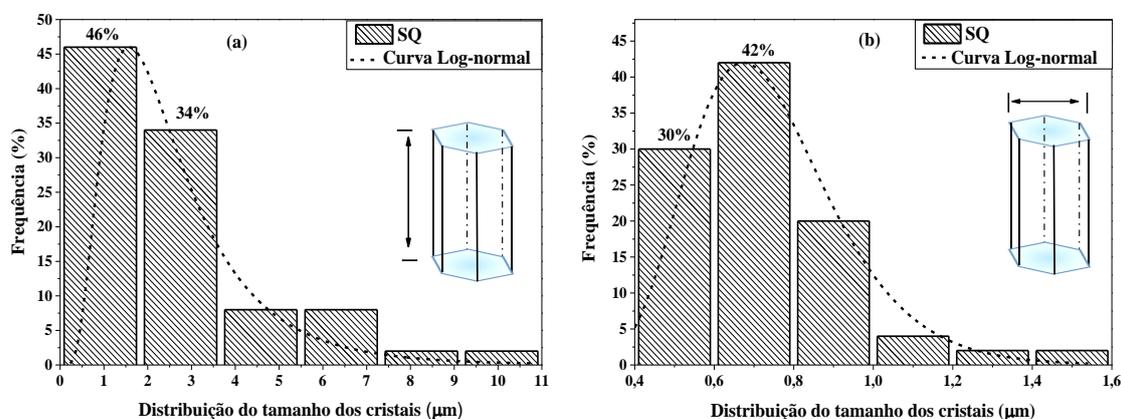


Figura 39. Histograma da distribuição em função da frequência para o tamanho dos microcristais da amostra SQ: comprimento (a) e largura (b).

Os resultados obtidos para a distribuição do comprimento e largura dos microcristais que compõem a amostra SQ foram semelhantes aos reportados por Cavalcante e colaboradores (2012), que pode ser atribuindo a síntese por sonificação química para obtenção da fase alfa para o tungstato de prata. No entanto, ao comparado a distribuição da largura dos microcristais, houve nesse estudo um aumento significativo, corresponde ao triplo do valor reportado pela literatura consultada, como resultado da mistura dos polimorfos que compõem a referida amostra.

Na figura 40(a-h) estão apresentadas as microimagens as amostras SQ+HC-1h (a-b), SQ+HC-6h (c-d), SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24 (g-h). Também, para facilitar a visualização dos microcristais, optou-se por colorir alguns dos microcristais em destaque na Figura 40(b), enquanto que os microcristais não identificados de cor verde, os identificados na forma de poliedros e hexágonos alongados com cor vermelha.

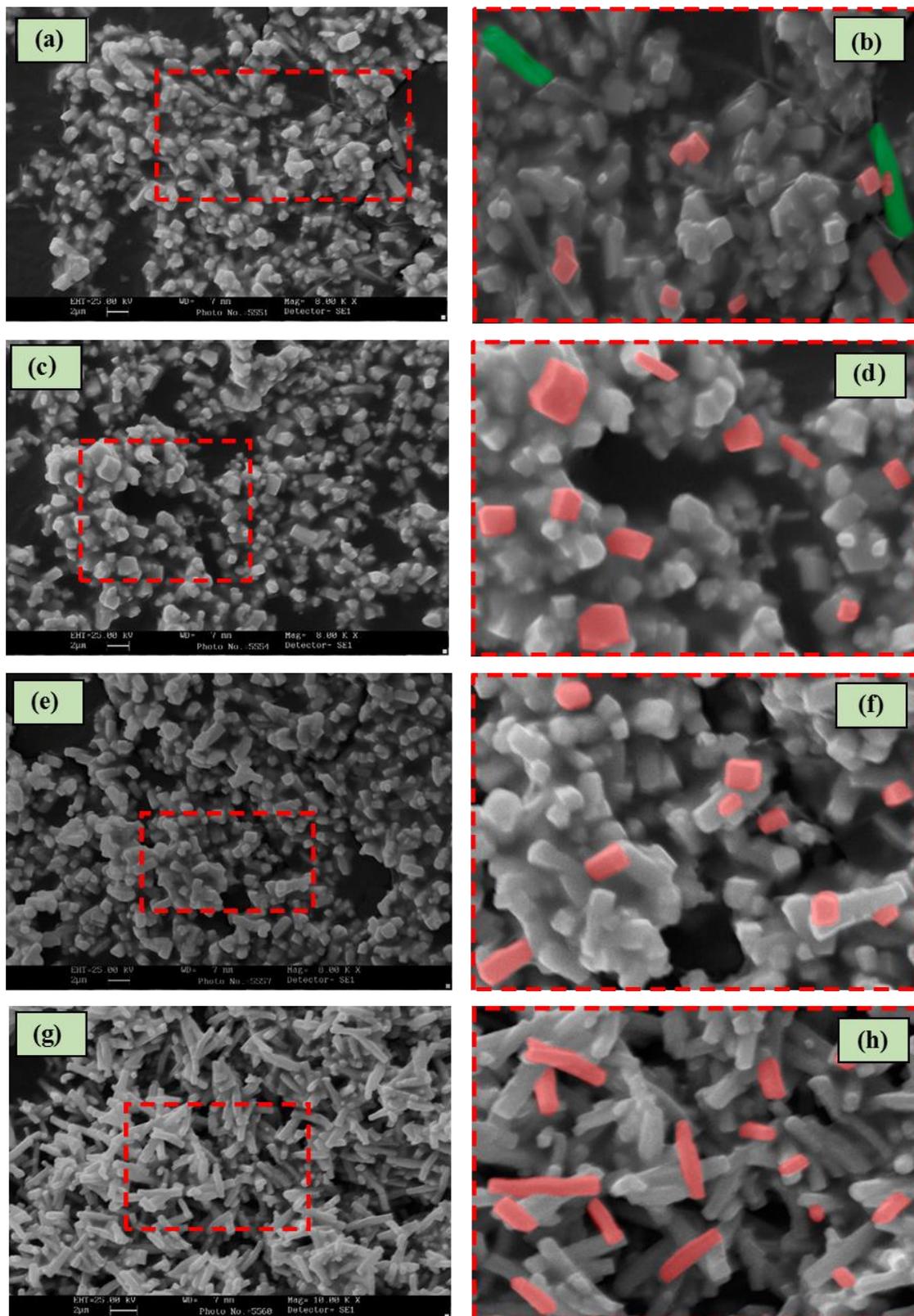


Figura 40. Micrografias das amostras: SQ+HC-1h (a-b); SQ+HC-6h (c-d); SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24h (g-h), panorâmica e ampliada respectivamente.

Na análise das microimagens da amostra SQ+HC-1h se observa microcristais semelhantes aos identificados na amostra SQ, corroborando com as informações

apresentadas na análise por DRX, no que se refere a presença de resíduos da fase não identificada. No entanto, o aumento de tempo de síntese para 6 (SQ+HC-6h), 12 (SQ+HC-12h) e 24 h (SQ+HC-24h), ocorreu o pleno desaparecimento deste polimorfo, mostrando que fator tempo é extremamente significativo para se obter fase alfa de tungstato de prata pura (ROCA *et al.*, 2015).

As microimagens apresentadas na Figura 40(a-h) são das amostras SQ+HC-1h (a-b), SQ+HC-6h (c-d), SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24 (g-h), e a partir delas foram estimados a distribuição média dos microcristais. A amostra SQ+HC-1h [Figura 41(a)] teve valor entre 30 e 46 % dos microcristais de tamanho distribuído entre 0,5 a 2,0 μm , enquanto que a amostra SQ+HC-6h revelou ter 42 e 46 % dos microcristais distribuídos entre 0,75 a 2,25 μm .

A análise do histograma referente a distribuição de tamanho dos microcristais da amostra SQ+HC-12h teve valor entre 1,0 a 1,35 e 1,75 a 2,23 μm como sendo iguais a 20 e 27 %, respectivamente. No entanto, para a amostra sintetizada em 24 h, observa-se um crescimento das dimensões, ou seja, o alongamento das microestruturas como observado na Figura 41(g) da amostra SQ+HC-24h, concentrando 28 e 26 % dos microcristais com distribuição de tamanho entre 1,35 a 2,0 e 2,6 a 3,4 μm , respectivamente.

Embora tenha sido verificado que não houve um gradual aumento para o tamanho médio dos microcristais quando correlacionado com o aumento do tempo de síntese, observou-se que no intervalo de tempo de síntese entre 1 à 6 h, ocorreu a diminuição do comprimento dos microcristais, seguindo de alongamento destes quando sintetizados em tempo superior a 12 h. A uniformidade verificada para as amostras SQ+HC-1h e SQ+HC-6h quanto a quantidade de intervalos de tamanho dos microcristais ao comparado com as demais amostras (SQ+HC-12h e SQ+HC-24h), implicam afirmar que houve para estas, menos oscilação do tamanho dos microcristais.

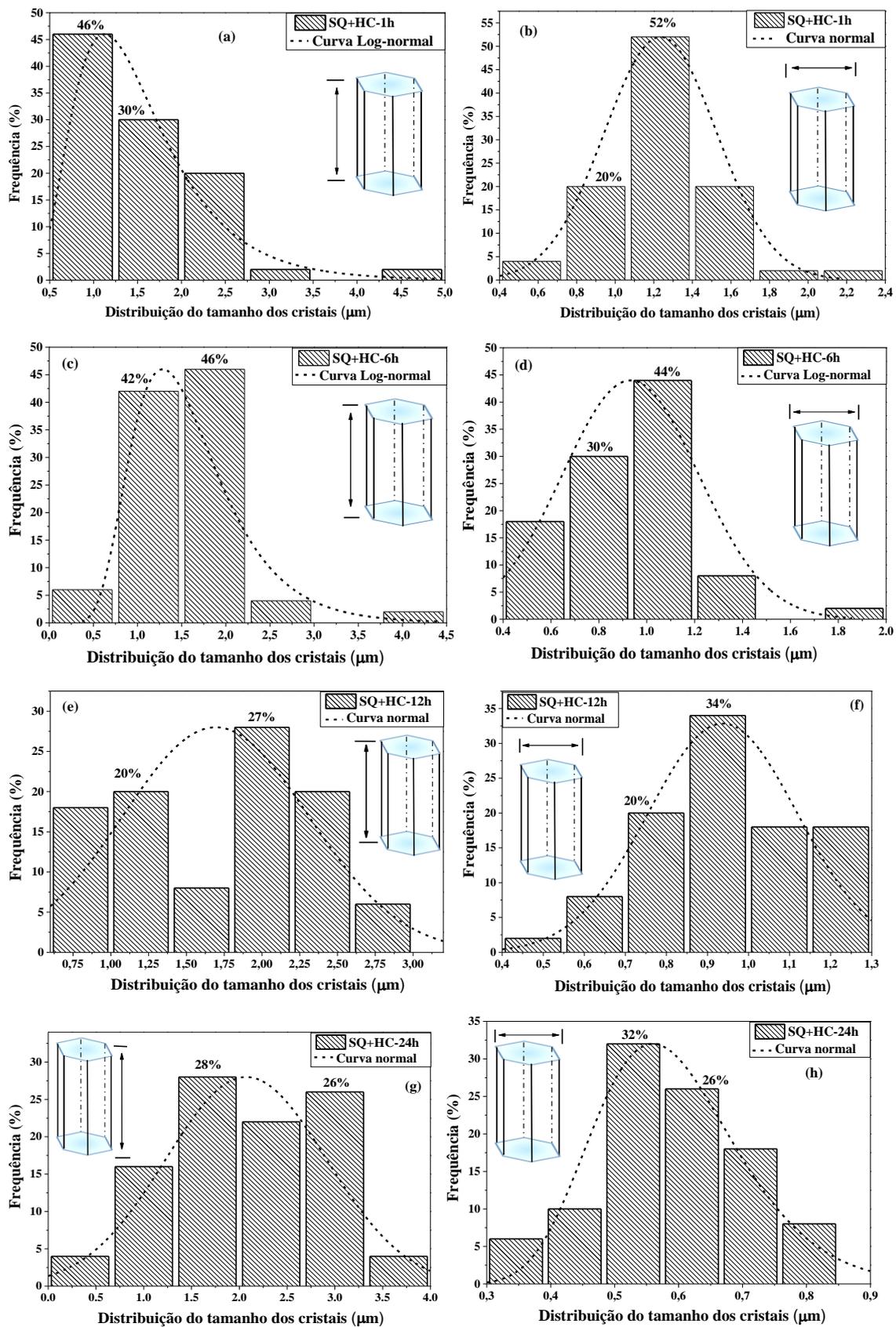


Figura 41. Histograma da distribuição em função da frequência do tamanho dos microcristais para as amostras: SQ+HC-1h (a-b); SQ+HC-6h (c-d); SQ+HC-12h (e-f) e SQ+HC-24h (g-h), comprimento e largura, respectivamente.

Quando aferido a largura dos microcristais que compõem as amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, notou-se que houve uma diminuição gradual da largura média dos microcristais com a elevação do tempo de síntese, verificando assim, para a amostra sintetizada no tempo de 24 h (SQ+HC-24h), que a distribuição dos microcristais representaram 32 % e 26 %, correspondente aos intervalos 0,48 a 5,8 e 5,9 a 6,8 μm , respectivamente.

O presente estudo também foi realizado com a finalidade de analisar os microcristais presentes para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, como disponível para visualização em partes nas micrografias presentes na Figura 42(a-h). Corroborando com as informações apresentadas nas demais caracterizações ao longo do presente trabalho, principalmente as discussões à cerca da composição unanime da fase alfa de tungstato de prata apresentada na análise por DRX, confirmou-se mediante a visualização das micrografias que somente microcristais com formato de poliedros compõem as amostras (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h), descartando a existência de fases secundárias (CAVALCANTE *et al.*, 2012; ROCA *et al.*, 2015).

Semelhante ao propósito apresentados nas nos parágrafos anteriores optou-se por colorir alguns microcristais após ser ampliado a micrografia panorâmica. A distribuição do tamanho dos microcristais é relativamente variável, semelhante ao observado para as amostras SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, havendo a existência de poliedros e hexágonos irregulares.

Roca e colaboradores (2015) apresentaram em seu estudo realizado a respeito da obtenção de microcristais de tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) discussões à cerca da modificação da morfologia dos microcristais com a elevação da temperatura (100, 120, 140 e 160 $^\circ\text{C}$), havendo o surgimento do plano (011) e (110), sendo estes, os principais planos relacionados com a eficiência catalítica na degradação de moléculas orgânicas (RhB e Rh6G) em solução aquosa na presença de radiação eletromagnética. Em função da baixa resolução das micrografias não foi possível realizar uma análise mais detalhada, bem como reportado pelo referido autor, no entanto, nota-se que os microcristais apresentaram-se bastante irregulares o que justifica as variações dos átomos de prata (Ag) e oxigênios (O) na cela unitária, como também, as variações verificadas para a análise elementar por FRX.

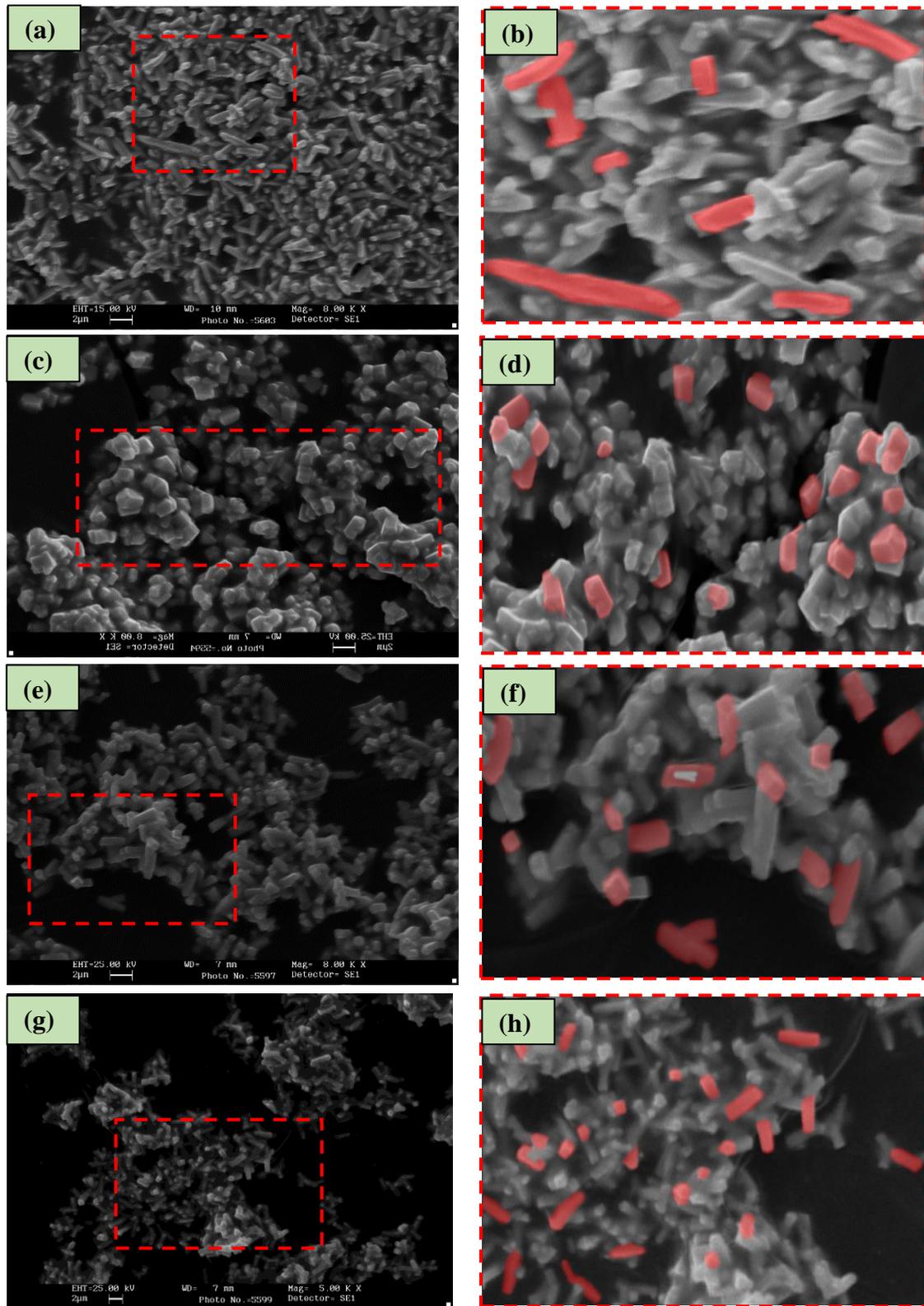


Figura 42. Micrografias das amostras: HC-1h (a-b); HC-6h (c-d); HC-12h (e-f) e HC-24h (g-h), panorâmica e ampliada respectivamente.

A distribuição do tamanho dos microcristais (comprimento e largura) em função da frequência de ocorrência, pertinentes às amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h

encontram-se apresentados em partes na Figura 43(a-h). O ajuste para os dados experimentais obtidos após mensurar os microcristais apresentaram melhor concordância quando utilizado a função de distribuição normal para todos os histogramas plotados.

A elevação do tempo de síntese para obtenção das microestruturas implicou na diminuição do tamanho (comprimento) dos microcristais até a marca de 12 h de síntese, voltando a aumentar após este valor de tempo de síntese, como pode ser verificado em partes nos gráficos apresentados nas Figuras 43(a-g). Para a amostra HC-24h obteve-se o maior valor para o tamanho médio dos microcristais, verificando assim, que 32% dos microcristais encontram-se no intervalo entre 2.4 a 2,7 μm .

Ao ser avaliado a distribuição dos microcristais quanto a largura, como encontra-se apresentado na Figura 43 (**b, d, f e h**), verificou-se que os mesmos se apresentam mais homogêneos, ou seja, uniformes, do que ao comparado com a distribuição do comprimento dos microcristais. No entanto, não seguiu uma tendência gradual, resultando para a amostra HC-6h, a distribuição do tamanho médio da largura dos microcristais como sendo igual a 56 e 26% relacionados aos intervalos entre 1 a 1,25 e 1,23 a 1,68 μm , respectivamente.

Estudos realizados por Cavalcante e colaboradores (2012), na obtenção de microcristais de tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) pelos métodos hidrotermal convencional (HC) e sonoquímico (SQ), resultaram na distribuição do tamanho médio dos microcristais utilizando a síntese SQ como sendo maior do que ao relacionado com a síntese HC. Houve também, maior grau de uniformidade para as microestruturas obtidas pela síntese processada por HC do que ao comparado com a síntese realizada por SQ.

Dentre todas as amostras sintetizadas pelo método hidrotermal convencional (HC) verificou-se que a amostra HC-1h apresentou os menores valores de largura dos microcristais ao comparado com os demais, resultando em 28 % dos microcristais nos intervalos de 0,54 a 0,66 e 0,66 a 0.8 μm . Assim, nota-se que a elevação do tempo de síntese contribuiu com o aumento da espessura das microestruturas que compõem as amostras de tungstato de prata obtidos pelo método hidrotermal convencional.

As informações obtidas a partir das micrografias foram de fundamental importância para compreensão não somente da morfologias dos microcristais presentes na composição das amostras sintetizadas, como também, auxiliou na interpretação dos ensaios catalíticos realizados na degradação do corante orgânico RhB.

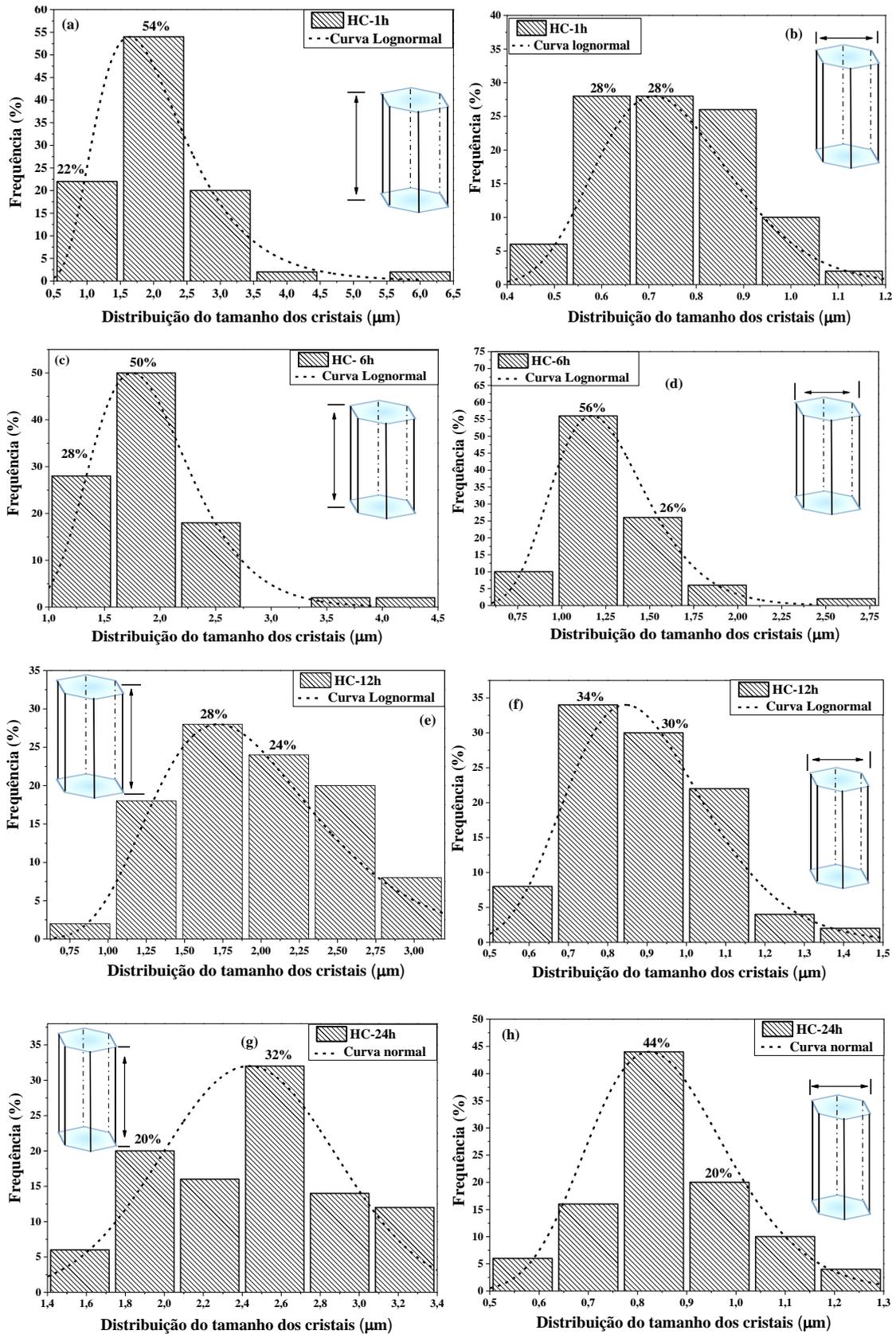


Figura 43. Histograma da distribuição em função da frequência do tamanho dos microcristais para as amostras: HC-1h (a-b); HC-6h (c-d); HC-12h (e-f) e HC-24h (g-h), comprimento e largura respectivamente.

5.7. Ensaios catalíticos na fotodegradação do corante RhB em solução aquosa

Os ensaios catalíticos realizados com as amostras sintetizadas visaram estudar a degradação das moléculas do corante padrão Rodamina B (RhB), para efeito de comparação foram empregadas duas metodologias, a primeira descrita por Roca *et al.* (2015) e a segunda por Cavalcante e colaboradores (2013). Na primeira metodologia foram utilizados em cada ensaio realizado 60 mg de cada uma das amostras para 100 mL de solução RhB na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, no segundo caso, foram utilizados 50 mg das amostras para 50 mL de solução RhB $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

5.7.1. Metodologia adaptada de Roca e colaboradores (2015)

Os espectros monitorados para as soluções do corante RhB frente aos ensaios catalíticos na presença das amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h, SQ+HC-24h e fotólise (ausência de catalisador), estão dispostas em partes para visualização na Figura 44(a-f). Antecedendo os ensaios na presença da luz UVc, foram deixados 30 min sob agitação magnética para obter o equilíbrio de adsorção, posterior a este período, foram coletadas alíquotas e monitorado a absorvância no comprimento de onda 554 nm.

Observa-se que a degradação das moléculas do corante RhB quando somente na presença de luz UVc (Figura 44-a), apresentou pouca atividade de degradação, ou seja, praticamente não diminuiu o máximo de absorvância para a solução após as duas horas de exposição a luz. A partir desta informação, pode-se inferir da alta estabilidade apresentada pelo presente corante quando em ambiente natural, necessitando, portanto, de processos que acelerem o processo de degradação em unidades não cancerígenas ou que apresentem riscos ao meio ambiente.

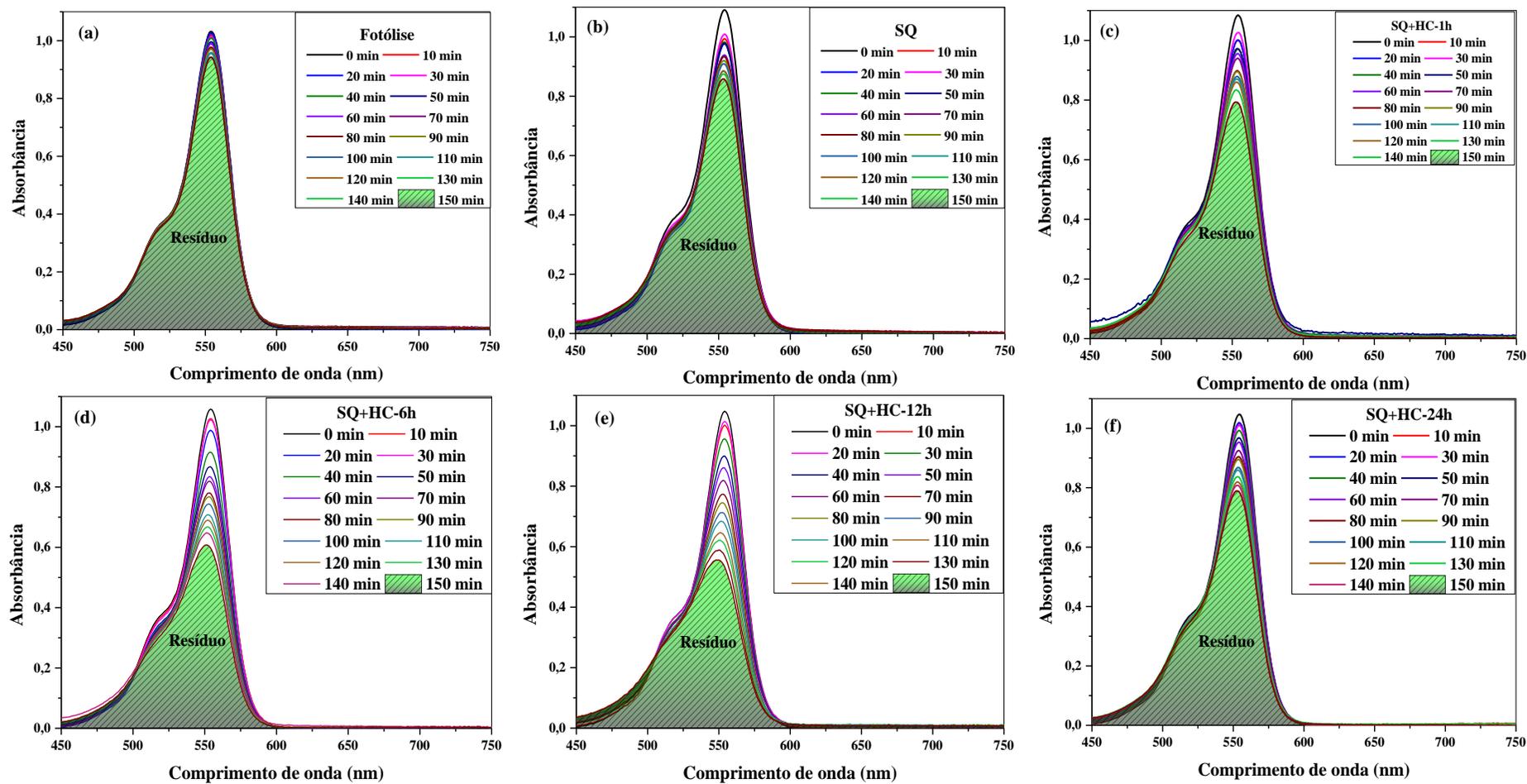


Figura 44. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras SQ (b), SQ+HC-1h (c), SQ+HC-6h (d), SQ+HC-12h (e) e SQ+HC-24h (f), utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.

Quando adicionado no sistema os catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, verificou-se que houve uma significativa degradação das moléculas do corante, verificado a diminuição do máximo de absorvância com o aumento do tempo de exposição. Dentre todas, houve maior efeito de degradação para as amostras SQ+HC-6h e SQ+HC-12h, como verificado na Figura 44-e.

A partir dos valores obtidos dos espectros apresentados na Figura 44, foram plotados os gráficos apresentados em partes na Figura 45 (a-b), do qual estão presentes a degradação relativa $[(C_0 - C)/C_0]$ pelo tempo de exposição em minutos (Figura 45-a), como também, a percentagem de descoloração da solução em função do tempo (Figura 45-b). A visualização dos gráficos torna-se possível verificar que a amostra SQ+HC-12h, apresentou percentual de adsorção e degradação referente a 4,48 e 48,23 %, respectivamente.

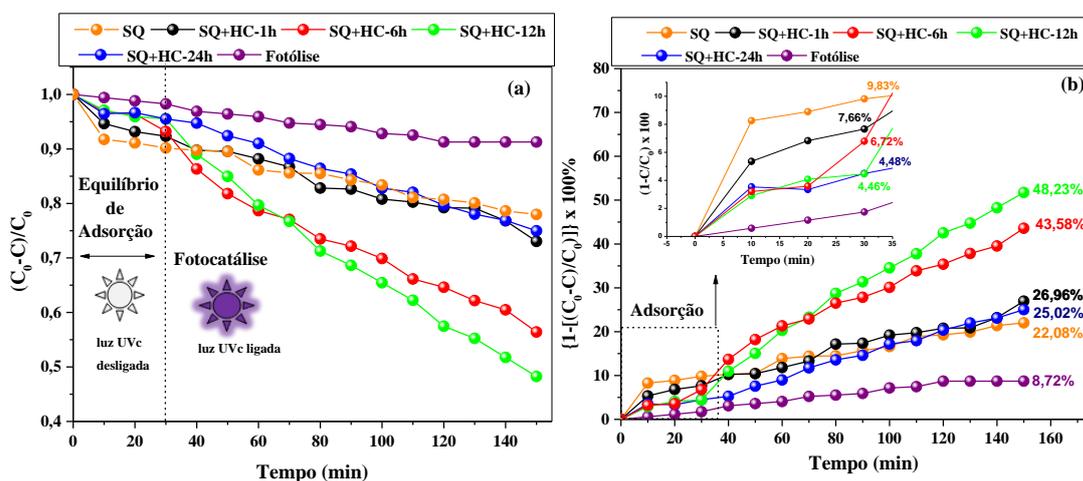


Figura 45. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.

Os dados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 46, foram linearizados tomando como base reações de pseudo primeira-ordem, também descritas por Lagmuir-Hinshelwood (Cavalcante *et al.*, 2013), onde, estes valores encontram-se dispostos na Figura 46. A partir dos valores linearizados, $-\ln\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right)$, em função do tempo (t) como mostrado no gráfico na Figura 46, a constante de velocidade aparente (K_{app}) foi obtida a partir do coeficiente linear utilizando a Equação 30 (ROCA *et al.*, 2015)

$$-\ln\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) = K_{app}t \quad (30)$$

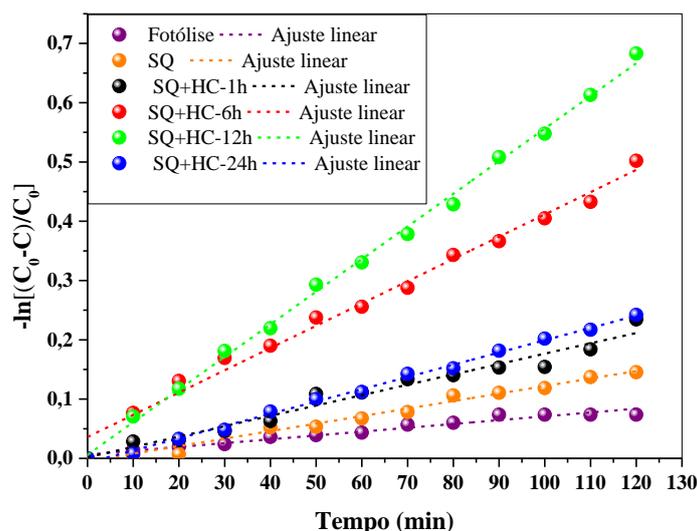


Figura 46. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

De posse dos valores apresentados, pode-se inferir da pouca atividade catalítica promovida somente pela ação da luz UVc na degradação das moléculas do corante RhB, necessitando de 1.074 min, para que a concentração presente na solução diminua pela metade. No entanto, quando adicionado os catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, houve o aumento da taxa de degradação das moléculas presentes, verificando da melhor eficiência dentre todas, para a amostra SQ+HC-12h, apresentado tempo de meia vida de 125,8 min.

Tabela 20. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.

Amostra	$k_{app} \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
Fotólise	6,45(1)	1.074,6(5)	0,9577(8)
SQ	12,7(3)	545,8(5)	0,9781(3)
SQ+HC-1h	17,5(2)	396,1(1)	0,9636(3)
SQ+HC-6h	37,6(8)	184,3(5)	0,9868(2)
SQ+HC-12h	55,1(3)	125,8(8)	0,9973(9)
SQ+HC-24h	20,7(2)	334,8(5)	0,9962(5)

A atividade catalítica para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24, e fotólise na degradação do corante RhB em solução aquosa, encontra-se apresentado em parte na Figura 47(a-e), verificando, portanto, a diminuição da absorção no comprimento de onda 554 nm em função do tempo de exposição em minutos, evidenciando a mineralização das moléculas presentes.

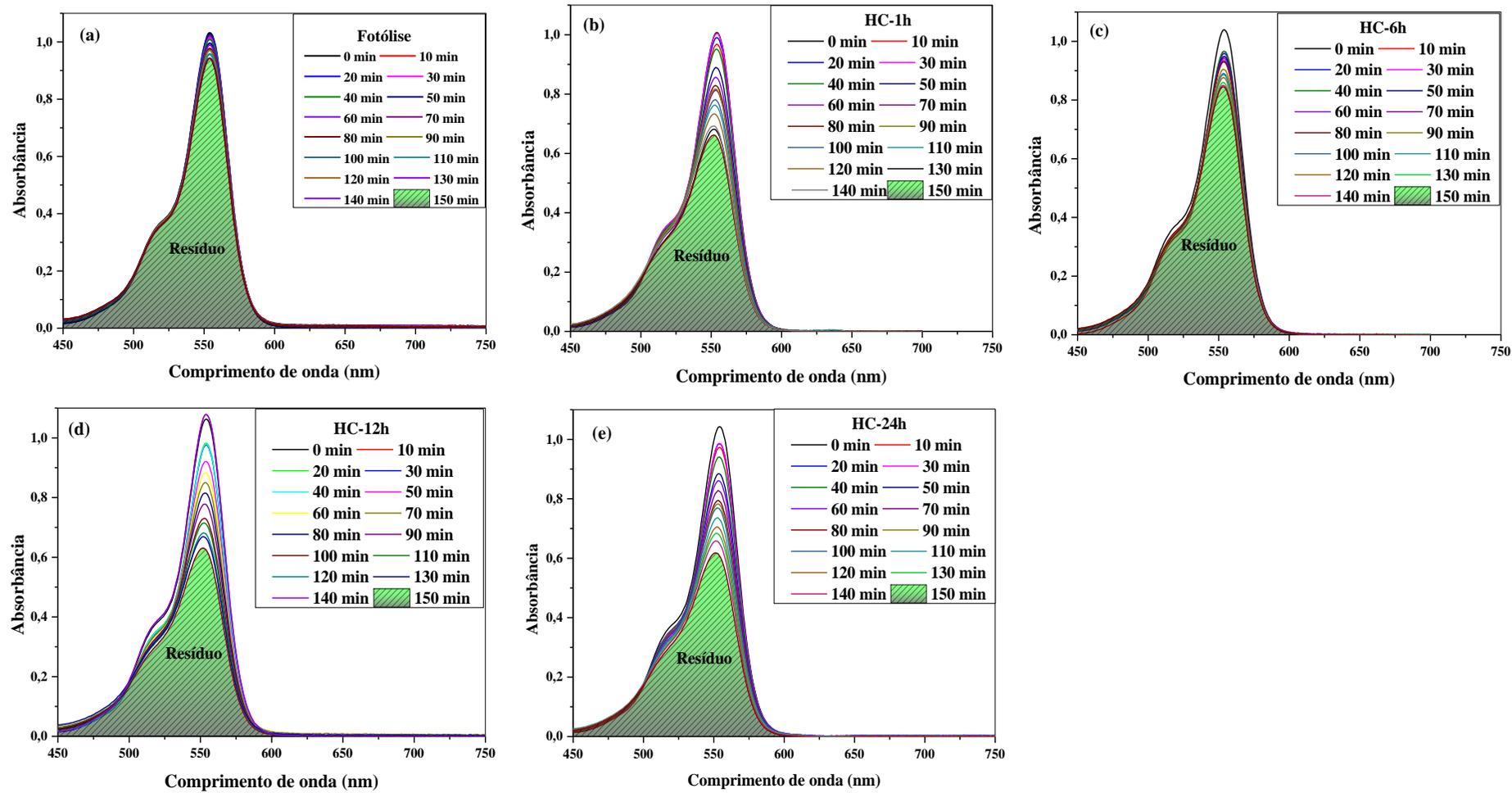


Figura 47. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h (b), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.

A partir dos dados obtidos dos espectros apresentados na Figura 47, foram plotados os gráficos dispostos em partes na Figura 48, do qual tratam da degradação relativa $\left(\frac{C_0-C}{C_0}\right)$ em função do tempo de exposição, t (Figura 48-a), como também, a percentagem de descoloração da solução, $\left[1 - \left(\frac{C_0-C}{C_0}\right)\right] \times 100 \%$, em função do tempo de exposição, t (Figura 48-b).

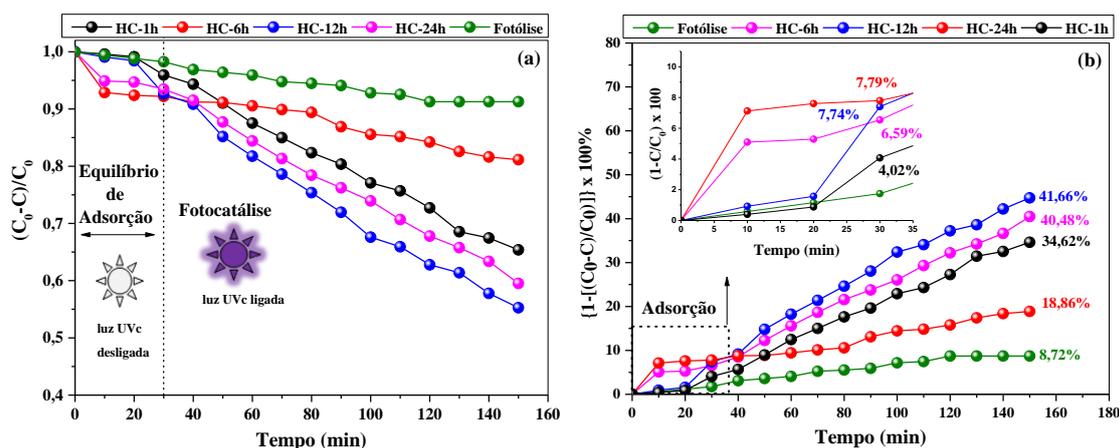


Figura 48. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, utilizando 60 mg do catalisador para 100 mL de solução.

Visualizando os gráficos apresentados na Figura 48 (a-b), pode-se inferir da performance catalítica para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, ao comparado com a fotólise, obtendo-se, portanto, a melhor atividade catalítica para a amostra HC-12h, resultando em 7,74 % de adsorção durante os 30 min iniciais na ausência de luz UVc (equilíbrio de adsorção) e 41,66 % de descoloração da solução RhB, ao fim de 120 min de exposição.

De posse dos valores de percentual de degradação apresentados nos gráficos da 48 realizou-se a linearização dos mesmo, em seguida plotando-se estes em função do tempo de exposição como apresentado na Figura 49. Nota-se mediante análise do referido gráfico que os valores experimentais apresentaram boa acurácia com as retas teóricas que melhor ajustaram os pontos, portanto, obteve-se para a amostra HC-1h a maior inclinação da reta que ajusta os pontos experimentais, ou seja, para esta amostra verificou-se a melhor performance catalítica dentre todas as demais amostras.

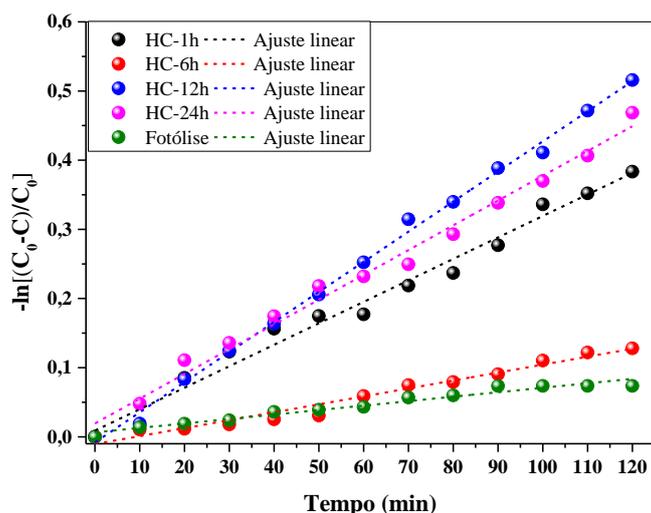


Figura 49. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h.

Dentre os resultados para o tempo de meia vida obtidos, verifica-se que a melhor performance catalítica foi registrada para a amostra HC-12h, com valor referente a 159,3 min, muito menor que o valor obtido para a fotólise ($t_{1/2} = 1.074,6$ min), justificando, portanto, a importância da eficiência do catalisador (amostras sintetizadas) no processo reacional.

Tabela 21. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.

Amostra	$k_{app} \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
Fotólise	6,45(1)	1074,6(5)	0,9577(8)
HC-1h	31,3(5)	223,6(4)	0,9809(1)
HC-6h	11,5(3)	602,7(3)	0,9687(4)
HC-12h	43,5(7)	159,3(4)	0,9968(9)
HC-24h	35,8(2)	193,6(1)	0,9883(6)

Ao comparado os resultados pelos métodos sonoquímico (SQ), hidrotermal convencional (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) e combinados sonoquímico com hidrotermal convencional (SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h), notou-se que para a presente metodologia adotada para o estudo catalítico, a amostra SQ+HC-12 h, desempenhou maior atividade catalítica do que todas as demais. Portanto, a combinação de ambos os métodos no tempo de 12 h, sob temperatura de 140 °C, resultou na amostra que apresentou melhor performance para a finalidade de descoloração de solução composta pelo corante RhB.

5.7.2. Metodologia adaptada de Cavalcante e colaboradores (2013)

A metodologia proposta pelo referido autor consiste em incrementar a agitação por ultrassom durante o equilíbrio de adsorção por 10 min, diferentemente da metodologia apresentada no tópico anterior que utilizou a agitação magnética durante 30 min. Outro ponto a ser estudado corresponde ao volume da solução, antes 100 mL, na presente metodologia somente 50 mL de solução foram utilizados, e quanto a massa de catalisador, na metodologia anteriormente discutida, utilizou-se 60 mg, na presente metodologia, somente 50 mg foram empregadas em cada ensaio catalítico, em ambas as metodologias foi utilizado a mesma concentração da solução do corante RhB, ou seja, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados dispostos na Figura 51, correspondem aos ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB, durante 120 min de exposição à radiação com comprimento de onda na região do UVc, na presença das amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h e fotólise. Nota-se que houve um significativo aumento da atividade catalítica para todas as amostras submetidas a fotocatalise, como também, significativo percentual de adsorção por parte das amostras. Neste contexto, verificou-se que a amostra SQ+HC-12h, em consonância com os ensaios realizados no tópico anterior onde trata da metodologia descrita por Roca e colaboradores (2015), apresentou o melhor desempenho catalítico (Figura 52), com percentual de adsorção e descoloração da solução do corante RhB de 10,0 e 75,51 %, respectivamente.

As demais amostras também apresentaram maior percentual de descoloração e adsorção ao comparado com a metodologia na anterior, como verificado na Figura 52, podendo ser enfatizado, que a fotólise para a presente metodologia resultou na descoloração de 21,1 % da solução, quanto que para a metodologia anteriormente apresentada, foram somente 8,72 %. Os resultados obtidos inferem na eficiência da atribuição do efeito do ultrassom no processo catalítico, implicando na formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução aquosa na presença de oxigênio diluído, seguido da decomposição deste e formação de radicais hidroxilos (HO^{\bullet}) que atacam a cadeia do corante resultando na quebra das ligações químicas presentes (BRAGA, 1997).

Gedaken (2007) reporta da dopagem de polímeros e cerâmicas com nanopartículas, utilizando o método sonoquímico, e faz referência a importância do

processo de formação e propagação das bolhas, que possuam vez, ao se chocarem com as moléculas presente no meio, transferem energia na forma de calor, resultando no rompimento ou facilitando o ataque das ligações por espécies químicas, que por consequência, resultam na quebra das ligações presentes nos compostos.

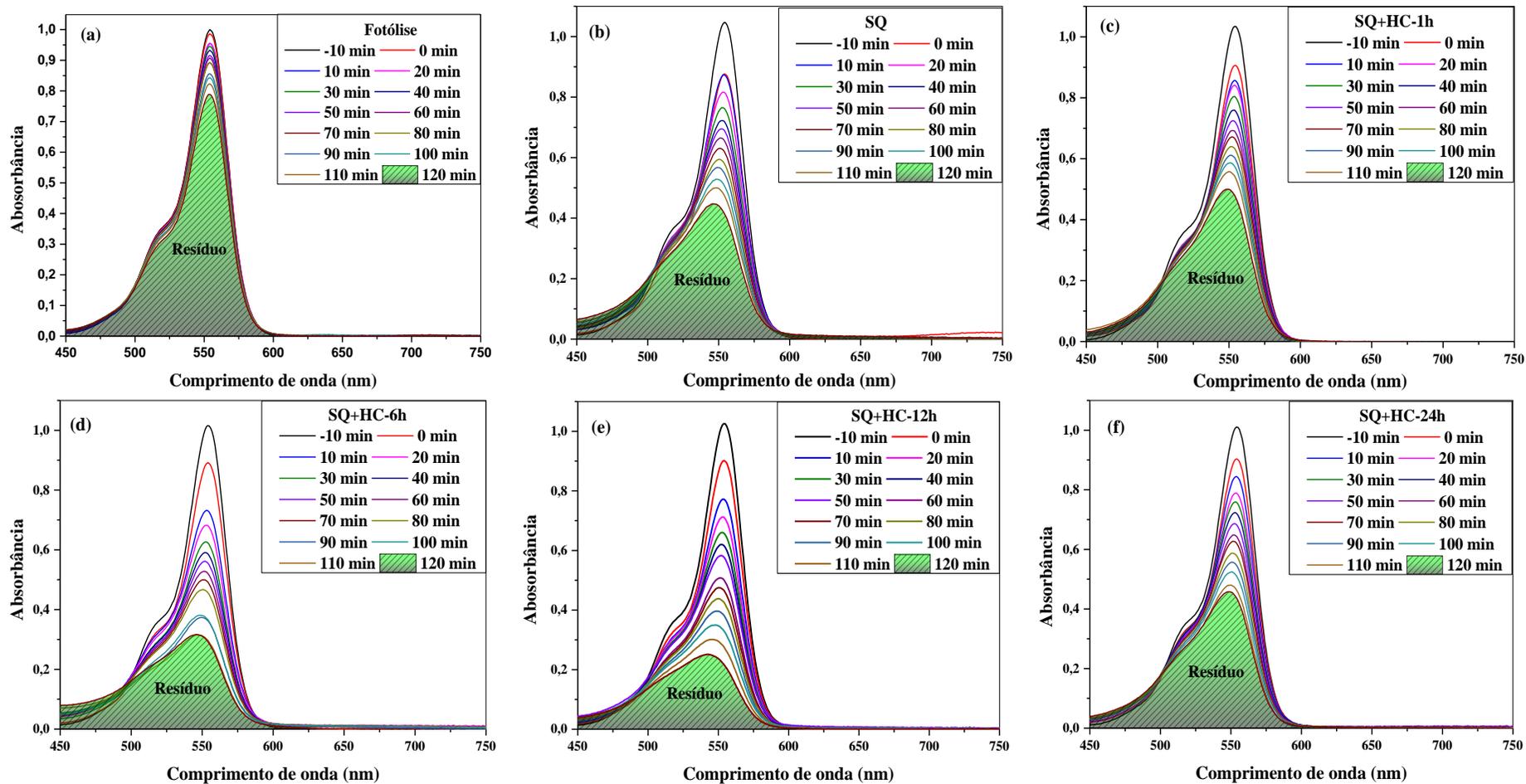


Figura 50. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras SQ (b), SQ+HC-1h (c), SQ+HC-6h (d), SQ+HC-12h (e) e SQ+HC-24h (f), utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.

Haja visto que na fotólise não houve a presença dos catalisadores compostos pelas amostras (SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h), ou seja, luz (UVc), verificou-se que houve a descoloração da solução, favorecida pela adição inicial de radiação vibracional (ultrassom) durante o período de equilíbrio de adsorção.

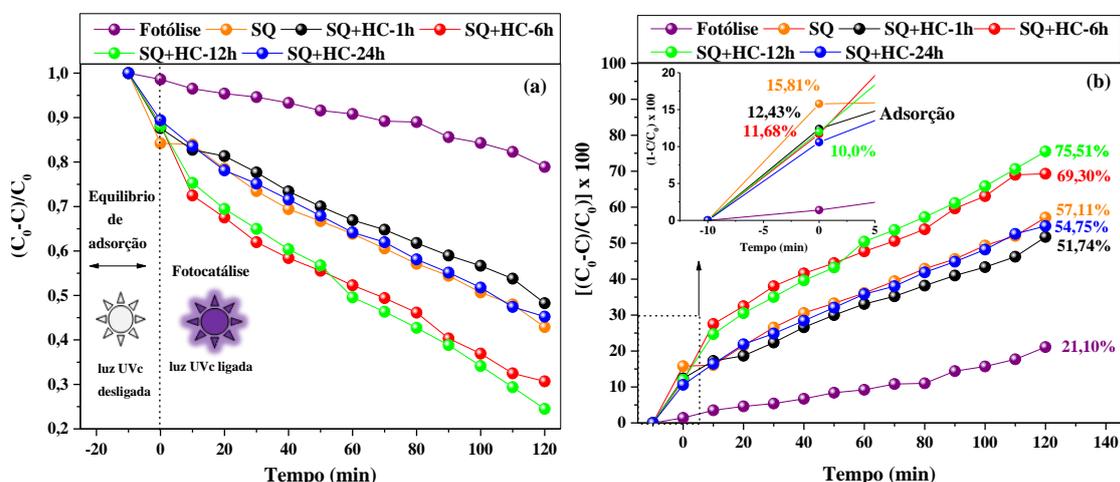


Figura 51. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.

Os dados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 52(a), foram linearizados ajustando-os de forma a obter os dados dispostos graficamente na Figura 53, plotando-se os valores linearizados $[-\ln(\frac{C_0 - C}{C_0})]$ em função do tempo de exposição (t) à radiação. Verifica-se mediante a visualização do referido gráfico, que houve uma boa concordância dos pontos com o ajuste linear, adotando-se teoricamente, como sendo reações de pseudo primeira-ordem.

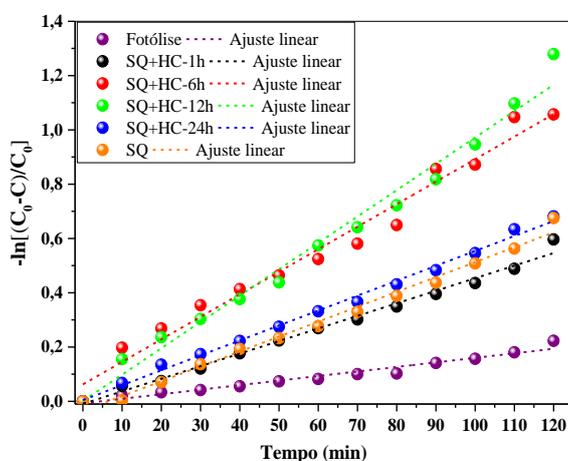


Figura 52. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

Diante dos resultados apresentados na Tabela 22, verificou-se que a amostra SQ+HC-12h, apresentou para o $t_{1/2}$, valor igual a 87,8 min, sendo este, o maior dentre as demais amostras (SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-24h) e fotólise.

Tabela 22. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e R^2 para o ajuste do coeficiente linear.

Amostra	$k_{app} \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
Fotólise	16,8(2)	412,6(7)	0,9597(1)
SQ	54,9(5)	126,3(6)	0,9885(6)
SQ+HC-1h	46,3(4)	149,7(1)	0,9987(2)
SQ+HC-6h	78,9(7)	87,8(5)	0,9748(9)
SQ+HC-12h	97,1(2)	71,4(4)	0,9950(8)
SQ+HC-24h	54,9(5)	126,3(5)	0,9950(8)

Os ensaios catalíticos na degradação do corante RhB, utilizando-se do método proposto por Cavalcante e colaboradores (2012), realizados com as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h e fotólise, encontram-se apresentados para visualização na Figura 54. Como já observado para as amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h, houve um aumento significativo no percentual de adsorção e descoloração da solução do corante RhB, na presente metodologia ao comparado com a metodologia apresentada no tópico anterior.

O percentual de adsorção do corante (Figura 55) para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h, verificado durante os 10 minutos iniciais, correspondente ao equilíbrio de adsorção na ausência de radiação UVc, foram de: 10,34; 13,82, 9,57 e 8,79 %, respectivamente. Para o percentual de degradação (descoloração) da solução do corante (Figura 48) durante os 120 min de exposição à radiação UVc, obteve-se: 65,10; 80,26; 64,69; 54,04; e 21,10 %, correspondentes às amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h e fotólise respectivamente.

O efeito da adsorção utilizando a ultrassonificação antecedendo o processo de catálise na presença da radiação UVc, implicou em um maior percentual de adsorção ao comparado com a agitação magnética, embora tenha sido realizado somente durante 10 min. As literaturas consultadas não fazem referência ao efeito verificado no presente trabalho, portanto, acredita-se que houve uma maior dispersão dos microcristais na solução como resultado da ação do ultrassom.

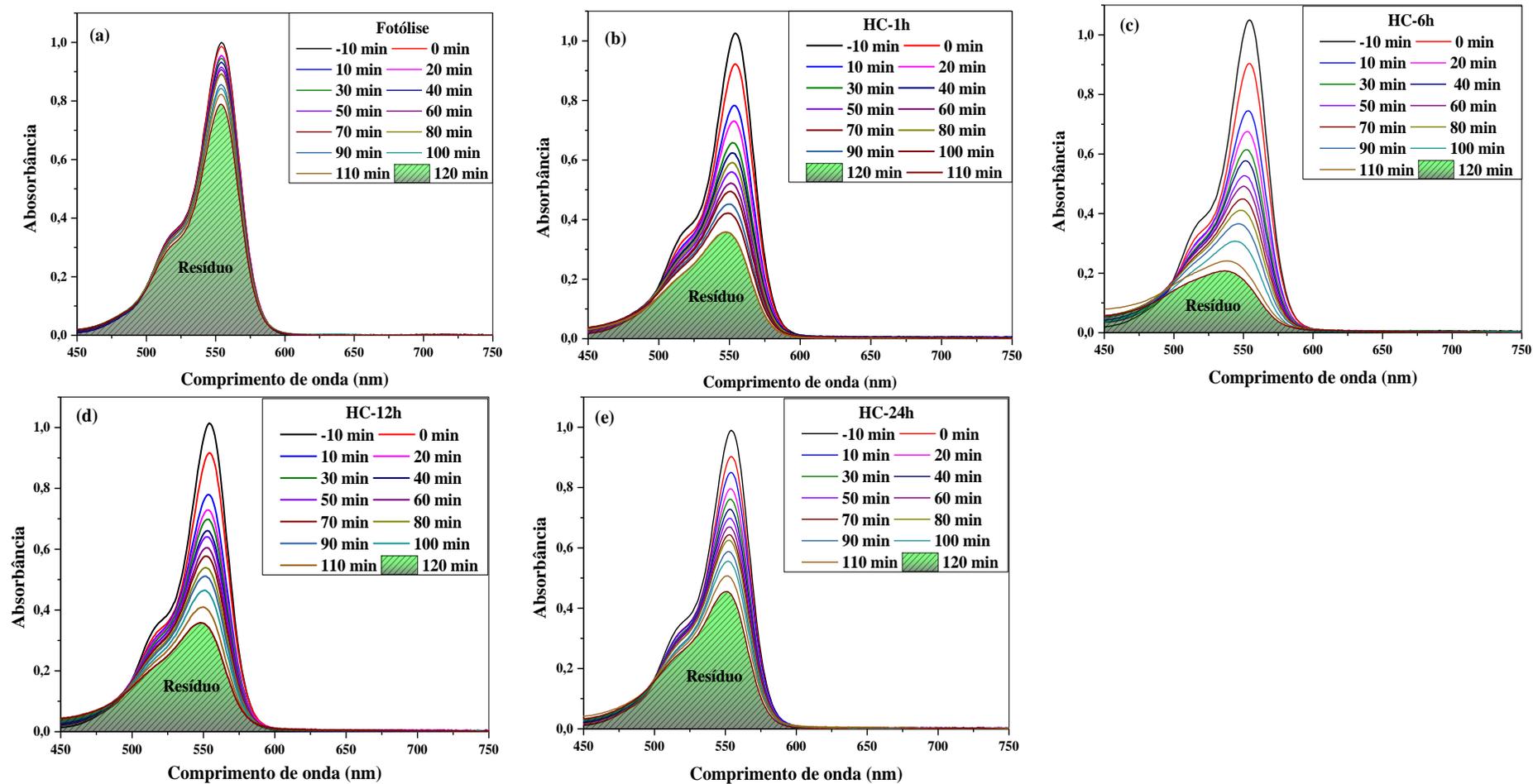


Figura 53. Ensaios fotocatalíticos na degradação do corante RhB na presença de luz – Fotólise (a) e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h (b), HC-6h (b), HC-12h (c) e HC-24h (d), utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.

No conjunto de amostras estudadas (HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h) para a presente metodologia houve o aumento da atividade catalítica para a amostra sintetizada no tempo de 6 h (SQ+HC-6h) superando performance da amostra sintetizada no tempo de 12 h (SQ+HC-12h), sendo estes, melhores do que os obtidos na metodologia apresentada no tópico anterior. Estes resultados podem ser justificados, tomando como base a melhor dispersão dos microcristais na solução quando submetidos a agitação por ultrassom, tornando-se mais eficiente do que quando realizado por agitação magnética.

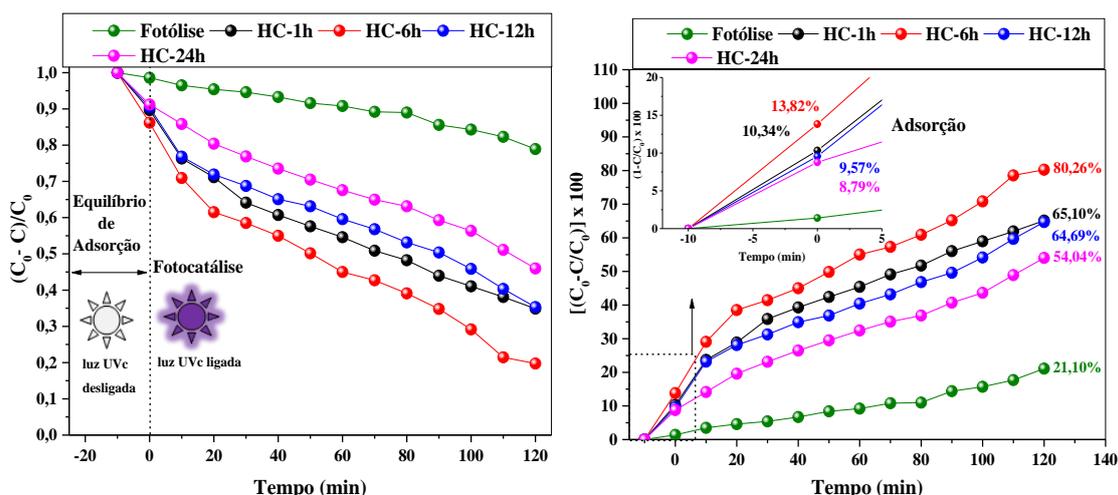


Figura 54. Performance catalítica (a) e percentual de adsorção e degradação (b) do corante RhB na presença da fotólise e catalisadores compostos pelas amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h e HC-24h, utilizando 50 mg do catalisador para 50 mL de solução.

Os dados apresentados na Figura 55, foram computados, realizando-se o ajuste linear dos valores de degradação relativa $[-\ln(\frac{C_0 - C}{C_0})]$ do corante na solução, em função do tempo de exposição à radiação (t), para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h e fotólise.

Os dados linearizados apresentaram boa concordância com o modelo aplicado para reações do tipo pseudo primeira-ordem, verificando, portanto, que os valores de coeficiente lineares representado pelas linhas tracejadas em relação aos valores representados pelos pontos, não divergiram significativamente. Na Tabela 23, estão dispostos os valores de constante de velocidade aparente (K_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e desvio padrão, obtidos a partir dos valores plotados no gráfico 56, para as amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h e fotólise.

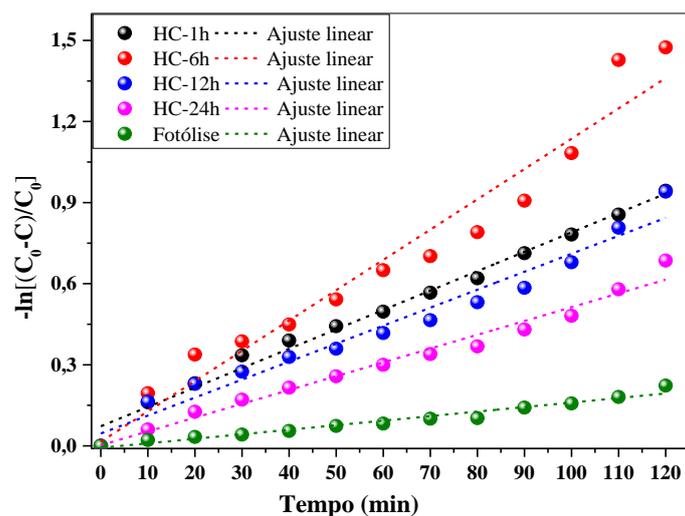


Figura 55. Gráfico do ajuste linear da catálise do corante RhB em função do tempo de exposição adotando-se uma reação de pseudo primeira-ordem para a fotólise e amostras SQ, SQ+HC-1h, SQ+HC-6h, SQ+HC-12h e SQ+HC-24h.

O estudo cinético realizados para a performance catalítica das amostras HC-1h, HC-6h, HC-12h, HC-24h e fotólise, resultou no menor tempo de meia vida para a amostra HC-6h, sendo este, corresponde a 61,8 min, quanto que para a fotólise, ou seja, somente ação da luz na degradação do corante na solução, foi registrado tempo de meia vida igual a 412,6 min. Os resultados obtidos resultaram na melhor performance catalítica para a amostra HC-6h, ao comparado com as demais amostras sintetizadas pelos métodos estudados.

Tabela 23. Valores de constante de velocidade (k_{app}), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e desvio padrão para o ajuste do coeficiente linear.

Amostra	$k_{app} \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
Fotólise	16,8(5)	412,6(2)	0,9597(1)
HC-1h	71,7(7)	96,7(5)	0,9883(2)
HC-6h	112,1(4)	61,8(3)	0,9523(4)
HC-12h	66,5(2)	104,2(6)	0,9625(9)
HC-24h	51,1(8)	135,6(1)	0,9767(9)

Roca e colaboradores (2015) apresentam a síntese de microcristais de tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) obtidos pelo método micro-ondas hidrotermal em diferentes temperaturas de síntese (100, 120, 140, 160 e 180 °C). No referente estudo, o autor faz menção a morfologia dos microcristais na eficiência catalítica, sendo as superfícies compostas pelos planos 011 e 110, as que apresentaram maior efeito catalítico.

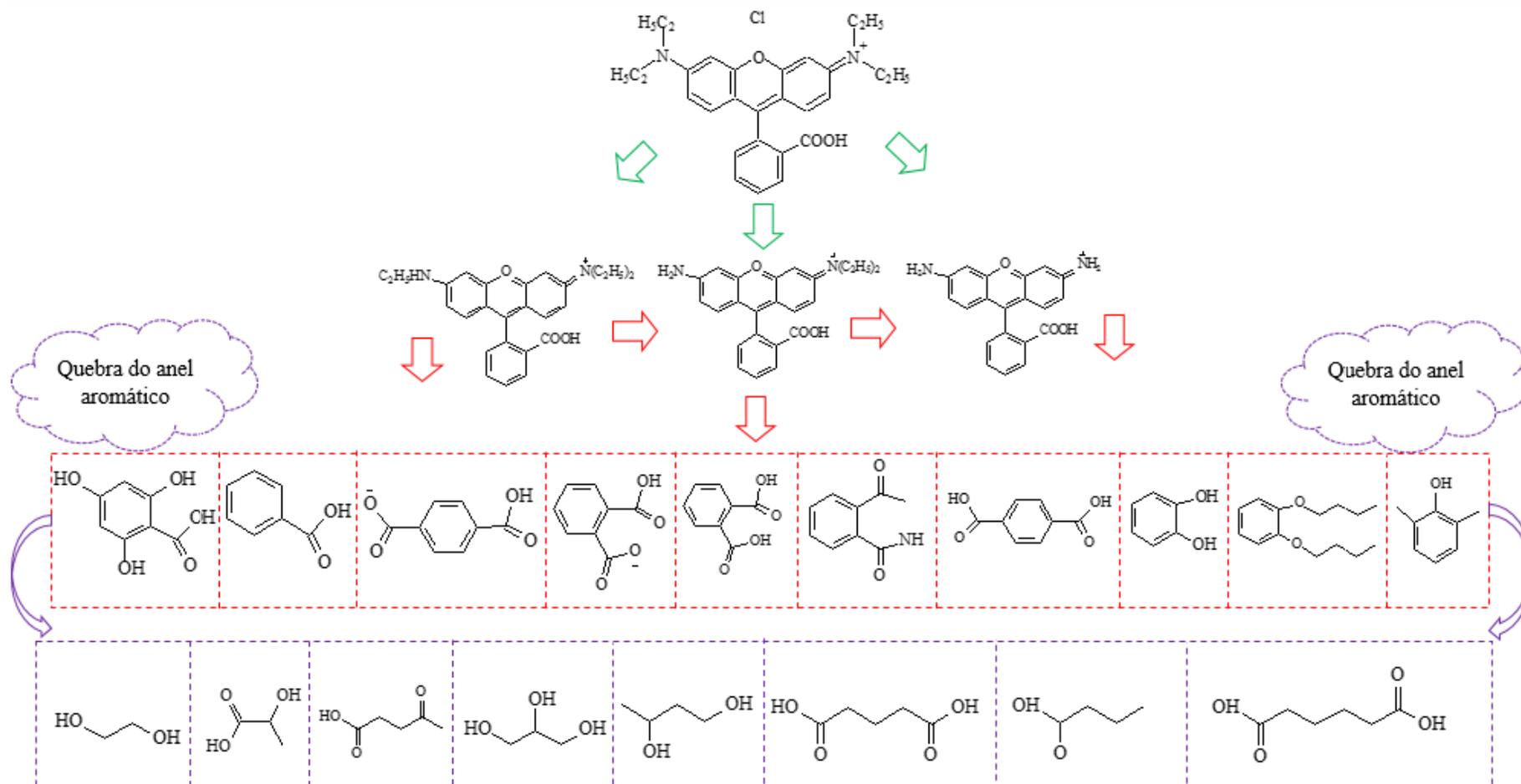


Figura 56. Esquema de degradação da molécula do corante RhB em compostos intermediários antecedendo a total mineralização, adaptado de Gu e colaboradores (2015).

Acredita-se que os referentes planos estejam mais pronunciados nas amostras SQ+HC-12h, HC-6h e HC-12h, ao comparado com as demais amostras o que influenciou no maior percentual de degradação da molécula orgânica modelo (corante RhB) ao comparado com as outras amostras estudadas.

A mineralização do corante RhB frente aos processos de oxidação por fotocatalise, encontra-se apresentado na Figura 50, adaptando-se o modelo descrito por Gu *et al.* (2015). Neste modelo a molécula em questão apresenta inúmeros intermediários até ser convertida em gás carbônico e água, envolvendo nestas etapas a quebra de ligações presentes nos radicais, como também, abertura do anel referente ao grupo cromóforo.

6. CONCLUSÃO

A caracterização por difração de raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo método de Rietveld confirmou mistura de fases para o tungstato de prata, sendo alfa (α - Ag_2WO_4), beta (β - Ag_2WO_4) e gama (γ - Ag_2WO_4), e uma fase não identificada, quando utilizado o método sonoquímico (SQ) à temperatura ambiente. Ao combinar os métodos hidrotermal convencional (HC) com o sonoquímico (SQ), houve, ainda, resquício da fase não identificada para a amostra sintetizada no tempo de 1 h (SQ+HC-1h), no entanto, para os tempos de 6 (SQ+HC-6h), 12 (SQ+HC-12h) e 24 h (SQ+HC-24h) uma única fase presente de α - Ag_2WO_4 . Para as amostras sintetizadas pelo método hidrotermal convencional nos tempos de 1 (HC-1h), 6 (HC-6h), 12 (HC-12h) e 24 h (HC-24h), verificou-se a presença somente da fase alfa.

A caracterização vibracional por RAMAN e FTIR tornou possível identificar os modos ativos para as fases presentes na composição das amostras analisadas, corroborando com as informações apresentadas na caracterização por DRX, em consonância com os encontrados nas literaturas. Mediante as informações extraídas pela análise da composição dos metais (Ag e W) presentes nas amostras sintetizadas, por fluorescência de raios X (FRX), obteve-se a fórmula química, havendo para todas as amostras deficiência de átomos de prata na estrutura ao ser comparado com o valor teórico, justificando as vacâncias e defeitos cristalinos também discutidos na caracterização estrutural (DRX e refinamento Rietveld) e vibracional (FTIR e Raman).

A análise dos espectros de UV-vis por reflectância difusa para as amostras resultaram na obtenção dos valores de energia do *band-gap* ótico (E_{gap}), verificando que foram para todas as amostras, menor do que os das literaturas consultadas, sendo a amostra HC-1h a que apresentou menor valor ($E_{gap} = 3,04$ eV) dentre todas as amostras sintetizadas.

Os microcristais que compõem as amostras exibiram morfologia e tamanho variável como verificado nas micrografias, não havendo uma relação direta para o comprimento e a largura dos microcristais em função do aumento do tempo de síntese. No entanto verificou-se que a amostra SQ reportou possui 80 % dos microcristais no intervalo entre 0 a $3,5 \mu\text{m}$, para a amostra SQ+HC-1h houve 76% dos microcristais com distribuição no intervalo entre 0,5 a $1,8 \mu\text{m}$ e para a amostra HC-1h, temo que 76% dos microcristais encontraram-se no intervalo entre 0,5 a $2,5 \mu\text{m}$.

A performance catalítica na degradação do corante RhB revelou que diante das duas metodologias empregadas a que resultou em maior percentual de degradação empregou a sonificação nos processos de equilíbrio de adsorção do corante. Dentre todas as amostras sintetizadas a SQ+HC-12h e HC-6h, foram as que desempenharam melhor taxa degradação do corante, em menor tempo de exposição à catálise, com tempo de meia vida de 71,4 e 61,8 min, percentual de degradação de 75,5 e 80,26 %, respectivamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, P.; PARAMASIVAN, I.; SHRESTHA, N. K.; SCHMUKI, P. MoO₃ in Self-Organized TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity. *Chemical Asian Journal*, v. 5, p. 66-69, 2010.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air and Soil Pollutant*, v. 215, p. 3-29, 2011.

ALMEIDA M. P. A.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; LONGO, E. Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescence behavior of MnWO₄ crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*, v. 23, p. 124-128, 2012.

ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALVES, T., BRITO, M. A. M. L.; LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio letreiro do quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 181-185, 2011.

ÁNDRES, J.; GRACIA, L.; NOVARRETE, P. G.; LONGO, V. M.; AVANSI Jr, W.; VOLANTI, D. P.; FERRER, M. M.; LEMOS, P. S.; PORTA, F. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO E. Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by electro irradiation. *Scientific Report*, v. 4, p. 1-7, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABQUIM. Disponível em: <http://canais.abiquim.org.br/braz_new/> Acesso em: 07 abr. 2016.

ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2006, p 924.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 224–245, 2012.

BARRADO, C. M. Obtenção de célula hidrotérmica para obtenção de compostos nanocristalinos de alta pureza. Tese (Doutorado em Ciência), Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2008.

BERG, V. D.; A. J.; JUFFERMANS, C. A. H. The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 . *Journal Applied Crystallography*, v. 15, p. 114-116, 1982.

BITTENCOURT, H. R.; VIALI, L. Contribuições para o ensino da distribuição normal ou curva de Gauss em cursos de graduação. In: III seminário Internacional de Pesquisas em Educação Matemática, 3, 2006, Curitiba, *Resumos... Águas de Lindóia*, p. 16, 2006.

BOUCHER, F. História do vestuário no Ocidente: das origens aos nossos dias. São Paulo: Cosac Naify, 2010, 480 p.

BRADY, J. W.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. Química: a matéria e suas transformações, v. 1, 3ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006, 512 p.

BRAGA, F. G. A sonoquímica. *Química*, n. 65, p. 42-47, 1997.

BRASIL. Decreto Federal Nº 24.643 de 10 de julho de 1934. Dispõem das condições de uso e conservação das águas em território brasileiro. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm>. Acessado em: 19 abr. 2016.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Estabelece princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=lei+12.305+2010>>. Acessado em: 19 abr. 2016.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 237 de 19 de dezembro de 1997. Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=conama+resolu%C3%A7%C3%A3o+237>>. Acessado em: 19 abr. 2016.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 356 de 19 de dezembro de 1997. Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=conama+resolu%C3%A7%C3%A3o+237>>. Acessado em: 19 abr. 2016.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente N° 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõem das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>.

Acesso em: 19 abr. 2016.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. Química: a ciência central. 9ª ed., Prentice-Hall, 2005, 992 p.

BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluentes têxtil utilizando fotoanodo de Ti/TiO₂. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.

CATANHO, M.; MALPASS, G.; MOTHEO, A. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Química Nova, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. L.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M. S. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. Crystal Engineering Communication, v. 14, p. 853-868, 2012.

CERVANTES, T.; ZAIA, D.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. Química Nova, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHOI, Y.; KIM, Y. I.; CHO, D. W.; KANG, J. S.; LEUNG, K. T., SOHN, Y. Recyclable magnetic CoFe₂O₄/BiOX (X = Cl, Br and I) microflowers for photocatalytic treatment of water contaminated with methyl orange rhodamine B, methylene Blue, and a mixed Dye. Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 79624-79634, 2015.

CHONG, N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water Research, v. 44, p 2997-3027, 2010.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química Nova, v. 25, v. 3, p. 234-240, 2002.

COSTA, A. C.; ROCHA, E. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. BNDES Setoria, n. 29, p. 159-202, 2009.

- CRUM, L. A. Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 2, p. 47-52, 1995.
- CUNHA, G. R.; SANTI, A.; DALMAGO, G. A.; PIRES, J. L. F.; PASINATO, A. Dinâmica do pH da água das chuvas em Passo Fundo, RS. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 44, n. 4, p. 339-346, 2009.
- DALLAGO, R.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DUTTA, P. D.; SINGH, A.; BALLAL, A.; TYAGI, A. K. High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag_2WO_4 nanorods. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 86, p. 5724-5732, 2014.
- FLINKER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte I: caracterização mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 3, p. 171-175, 2005.
- GEORGE, T.; JOSEPH, S.; MATHEW, S. Synthesis and characterization of nanophased silver tungstate. *Indian Academy of Science*, v. 65, p. 793-799, 2005.
- GERSTEN, B.; LENCKA, M. RIMAN, R. Engineered low temperature hydrothermal synthesis of phase-pure lead -based perovskite using ethylenediamine tetra-acetic acid complexation. *Chemistry of Materials*, v. 45, p. 10-18, 2002.
- GOLINO, Felipe. Mecanismo de condução elétrica na interface do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e do $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{WO}_4$ com nanopartículas de Ag na superfície. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2015.
- GOLVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 17, n. 6, p. 1503-1510, 2012.
- GU, S.; CHEN, Y.; YUAN, X.; WANG, H.; CHEN, X.; LIU, Y.; JIANG, Q.; WU, Z.; ZENG, G. Facile synthesis of CeO_2 nanoparticle sensitized CdS nanorod photocatalyst with improved visiblelight photocatalytic degradation of rhodamine B. *Royal Society of Chemistry*.
- GUPTA, S. K.; SUDARSHAN, K.; GHOSH, P. S.; MUKHERJEE, S.; KADAM, R. M. Doping-induced room temperature stabilization of metastable $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and origin of

visible emission in α - and β - Ag_2WO_4 : low temperature photoluminescence studies. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 5, p. a-1, 2016.

HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 305-312, 2006.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, p. 145-157, 2001.

ILIEV, V. TOMOVA, D.; BILYARSKA, L.; ELIYAS, L.; PETROV, L. Photocatalytic properties of TiO_2 modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 266-271, 2006.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JUNIOR, P. M. *Química geral e reações químicas*. v. 1 e 2, São Paulo: Pioneira Thomson, 2005, 847 p.

KUMAR, K.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics – a theoretical study. *Catalysis Communications*, v. 9 p. 82-84, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

LEÃO, M.M.D. *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. 1ª ed., Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 2002, 356 p.

LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2017, 527 p.

LEMO, P. S.; ALTOMARE, A.; GOUVEIA, A. F.; NOGUEIRA, I. C.; GRACIA, L.; LLUSAR, R.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Synthesis and characterization of metastable β - Ag_2WO_4 : an experimental and theoretical approach. *Dalton Transactions*, v. 45, p. 1185-1191, 2016.

LONGO E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filamentson α - Ag_2WO_4 crystals. *Scientific Reports*, v. 3, p. 1676, 2013.

LOPES, F. O.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

MACHADO, E. L.; DAMBROS, V. L.; KIST, L. T.; LOBO, E. A. A.; TEDESCO, S. B.; MORO, C. C. Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing Rhodamine B in the agate industry. *Water, Air and Soil Pollutant*, n. 223, p. 1753-1764, 2012.

MACHADO, L. Utilização de compósito carvão/ Fe_2O_3 e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. 2007. 149 f. (Dissertação de mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações do óxido de zinco nanoestruturado. *Revista virtual de química*, v. 6, p. 1185-1204, 2014.

MIYAKI, L. A. M.; SIBOV, T. T.; PAVON, L. F.; MAMANI, J. B.; GAMARRA, L. F. Estudo de internalização e viabilidade de nanopartículas multimodal para marcação de células-tronco mesenquimais de cordão umbilical humano. *Einstein*, v. 2, n. 10, p. 96-189, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, R. V. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. *Química Nova*. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NEIRA, L. G. Estampas na tecelagem brasileira da origem à originalidade. 2012. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo), Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PASHA, C.; NARAYANA, B. A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using Rhodamine B. *Journal Chemistry Society*, v. 18, n. 1, p. 167-170, 2007.

PEDREIRA, M. L. G.; PETERLINI, M. A. S.; PETTENGILL, M. A. M. Ultra-sonografia na punção intravenosa periférica: inovando a prática de enfermagem para promover a segurança do paciente. *Acta Paulista de Enfermagem*, v. 4, p. 667-669, 2008.

PEREIRA, W. S.; FERRER, M. M.; BOTELHO, G.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; PINATTI, I. M.; ROSA, I. L. V.; PORTA, F. A.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α -Ag_{2-2x}Ni_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, p. 21966-21975, 2016.

PINATTI, I. M.; NOGUEIRA, I. C.; PEREIRAS, W. S.; PEREIRA, P. F. S.; GONÇALVES, R. F.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V. Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α -Ag₂WO₄ synthesized by the green coprecipitation methodology. *Dalton Transactions*, v. 44, p. 17673–17685, 2015.

PONKHEL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: science and engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 29, p. 104-128, 2016.

ROCA, A. R.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; FABBRO, M. T.; ALVES, H. C.; GRACIA, L.; SANTOS, L. P. S.; SOUZA, C. P.; ANDRÉS, J.; LUZ JR, G. E.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights. *Catalysis Science and Technology*, v. 5, p. 4091-4107, 2015.

SÁNCHEZ, J. L. HINOJOSA-REYES, L. A.; CABALLERO-QUINTERO, A.; DE LA CRUZ, W.; RUIZ-RUIZ, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZA, A.; GUZMÁN-MAR, J. L. Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol–gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 14, p. 356-452, 2015.

SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, v. 88, p. 300–306, 2008.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=UxbXiCz61Bk>>. Acessado em: 19 abr. 2016.

SILVA, C. N.; LOBATO, A. C.; LAGO, R. M.; CARDEAL, Z. L.; QUADROS, A. L. Ensinando a química do efeito estufa no ensino médio: possibilidades e limites. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 2, p. 265-274, 2009.

SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; AVANSI, W.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRÉS, J.; AGUIR, K.; MATELARO, V. R.; LONGO, E. A novel ozone gas sensor based on onedimensional (1D) α -Ag₂WO₄ nanostructures. *Nanoscale*, v. 6, p. 4058-4062, 2014.

SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; AVANSI, W.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRÉS, J.; AGUIR, K.; MATELARO, V. R.; LONGO, E. Acetone gas sensor based on α -Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 683, p. 186-190, 2016.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Water, Air and Soil Pollutant*, v. 223, p. 1753–1764, 2013.

SZILÁGYI, I. M.; FÓRIZS, B.; ROSSELER, O.; SZEGEDI, A.; NÉMETH, P.; KIRÁLY, P.; TÁRKÁNYI, G.; VAJNA, B.; VARGA-JOSEPVITS, K.; LÁSZLÓ, K.; TÓTH, A. L.; BARANYAI, P.; LESKELA, M. WO₃ photocatalysts: influence of structure and composition. *Journal of Catalysis*, v. 29, p. 119-127, 2012.

TAI, G.; GUO, W. Sonochemistry-assisted microwave synthesis and optical study of single-crystalline CdS nanoflowers. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, p. 350-356, 2016.

TWARDOKUS, R. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. 2004. 136 f. (Dissertação de mestrado), Programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

UEDA, A. C. Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos. 2006. 70 f. (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

UMAR, K.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M.; HARADA, T.; MATSUMURA, M. Mo, Mn and La doped TiO₂: synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 578, p. 431-438, 2013.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido

via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética*, v. 30, n. 4, p. 7-12, 2005.

WANG, X.; FU, C.; WANG, P.; YU, H.; YU, J. Hierarchically porous metastable β - Ag_2WO_4 hollow nanospheres: controlled synthesis and high photocatalytic activity. *Nanotechnology*, v. 24, p. 1-8, 2013.

YAHIA, I. S.; RAMMAH, Y. S.; KHALED, K. F. Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications. *Journal of Materials and Environment Science*, v. 4, n. 3, p. 442-447, 2013.

YU, K. S.; SHI, J. Y.; ZHANG, Z. L.; LIANG, Y. M.; LIU, W. Synthesis, Characterization, and photocatalysis of ZnO and Er-doped ZnO. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1-5, 2013.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, v. 25, p. 372-378, 2014.

ZHAO, Y.; FENG, R.; SHI, Y.; HU, M. Sonochemistry in China between 1997 and 2002. *Ultrasonic Sonochemistry*, v. 12, p. 173-181, 2005.