



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SOLUÇÕES SÓLIDAS $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$) OBTIDAS POR SÍNTESE
HIDROTHERMAL: UMA ABORDAGEM ACERCA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E FOTOCATALÍTICAS

MARCUS VALÉRIO BOTELHO DO NASCIMENTO

Mestrando

MANAUS - AM

2022

MARCUS VALÉRIO BOTELHO DO NASCIMENTO

Mestrando

SOLUÇÕES SÓLIDAS α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$) OBTIDAS POR SÍNTESE
HIDROTHERMAL: UMA ABORDAGEM ACERCA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E FOTOCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, com ênfase na Linha de Pesquisa em Materiais Nanoestruturados.

Orientador: Prof. Dr. Lizandro Manzato

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre

MANAUS - AM

2022

Ficha Catalográfica

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

N244s Nascimento, Marcus Valério Botelho do
Soluções sólidas -Ag₂-xCu_xWO₄ (0 < x < 0,1) obtidas por síntese hidrotermal - uma abordagem acerca das propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas / Marcus Valério Botelho do Nascimento . 2022
148 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Coorientador: Francisco Xavier Nobre
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Tungstatos de prata dopados com cobre. 2. Fotocatálise. 3. Mudança morfológica. 4. Solução sólida. I. Manzato, Lizandro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

MARCUS VALÉRIO BOTELHO DO NASCIMENTO

**SOLUÇÕES SÓLIDAS α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 1$) OBTIDAS POR SÍNTESE
HIDROTERMAL: UMA ABORDAGEM ACERCA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E FOTOCATALÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, com ênfase na Linha de Pesquisa em Materiais Nanoestruturados.

Aprovado em 22/02/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lizandro Manzato

Presidente da banca

Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho (UFAM)

(Membro interno)

Prof. Dra. Amanda Fernandes Gouveia (UJI)

(Membro externo)

À minha querida esposa, ao meu filho,
aos meus pais e a Alfredo Carvalho (*in
memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Singelamente à Deus, fonte de vida, inspiração e sabedoria.

À minha esposa Diana Bernardo por toda paciência, dedicação, compreensão, amor, incentivos, companheirismo, sorrisos e *calmaria*. Grato por você estar presente durante os momentos de anseio e por estar sempre disposta a enfrentar as adversidades.

Ao meu insólito filho Zakk por me salvar diariamente da rotina com aquele sorriso vistoso e verdadeiro, recheado de brilho nos olhos e amor em excesso!

Aos meus pais Roselina Amazonas Botelho e Rubem Valério do Nascimento e aos meus irmãos Érika Patrícia e Rubem Jr. por todo amor, consideração e plenitude nessa e em qualquer empreitada que eu me comprometa a fazer.

Ao meu formidável orientador Prof. Dr. Lizandro Manzato, por ter me acolhido em seu laboratório durante uma época tão íngreme e estonteante, sem o qual esse e outros trabalhos não poderiam ter sido realizados e por ter acreditado em minha capacidade. Muito obrigado pela confiança, paciência, incentivos, orientação e parceria.

Ao meu estimado coorientador e amigo Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre, pela minuciosa orientação, ensinamentos, resiliência e críticas valiosas. Por ter me incentivado a ir sempre mais além do ordinário, por ter acreditado no meu potencial e pela idealização desse belo trabalho.

Ao meu amigo Prof. Dr. Marlon de Souza Silva, por ter proporcionado entre tantos Professores do departamento de Química - ainda na época da graduação - a oportunidade de ingressar na tão sonhada iniciação científica. Agradeço por sua amizade e estímulos a pleitear a continuidade da minha vida acadêmica e o ingresso na Pós-Graduação.

Aos meus Professores pela generosidade e amizade incrível, que me incentivaram e instigaram a perceber o maravilhoso mundo da Pesquisa em todas as suas extensões e particularidades, Bayardo Dupotey, Walter Brito, Neila Braga, Vanuza Santos, Renato Henriques e Geverson Façanha.

Às amizades cultivadas através da pesquisa, Robson Dantas, Josimar Silva, Wanison Pessoa, Mitsuo Takeno, Willian Ribeiro, Anézio Raymundo, Moisés Amaral, Ingrity Sá, Jéssica Raíssa, Amanda Farias, Juliana Maurício, Igor Pinto, Mateus Oliveira, Rodrigo Botinelly, Erica Oliveira, Marcella Cortes e Maria Tereza, pelas trocas de experiência, lanches da tia Neca,

aniversários, descontrações, críticas, cancelamentos e pelos trabalhos desenvolvidos em conjunto.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomaterias (LSCN), associado ao SisNANO 2.0 (processo CNPq 442601/2019-0), em especial, ao coordenador do laboratório, Prof. Dr. Lizandro Manzato por ter proporcionado toda a infraestrutura necessária para a realização deste e outros trabalhos.

Ao Laboratório de Pós-Graduação em Físico-Química, em especial ao Prof. Dr. Paulo Couceiro pela parceria.

Ao Laboratório de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, particularmente, ao Prof. Dr. Laécio Cavalcante pelas análises de UV-Vis DRS.

Ao Laboratório de Spintrônica e Nanomagnetismo da Universidade Federal de Viçosa, em especial, aos Professores Drs. Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo e Eduardo Nery Duarte de Araújo pelas análises de RAMAN.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, em especial, aos técnicos Maria Oneide e Lucas Castanhola pelas análises de microscopia eletrônica e EDS.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Prof. Dr. Dachamir Hotza e Emanuelle Acosta pelas análises de DLS.

Meu mais sincero e simplório obrigado a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para o desfecho deste trabalho.

Por fim, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas por fomentar acesso à pesquisa e desenvolvimento por meio da resolução 008/2021 – POSGRAD UFAM – Edição 2021-2022, processo nº. 2021-72699.

*Estude muito o que mais lhe interessa da maneira mais
indisciplinada, irreverente e original possível.*

Richard Phillips Feynman

Always work hard in something uncomfortably exciting!.

Lawrence Edward Page

Born to lose. Live to WIN!

Lemmy Kilmister

RESUMO

Nas últimas décadas, o fornecimento de água potável no mundo tornou-se uma fonte restrita e preocupante por conta da escassez desse valioso recurso, principalmente devido ao crescimento populacional e ao descarte inapropriado de efluentes com distinta capacidade carcinogênico, tóxico e bioacumulativo. Nessas circunstâncias, a presente dissertação baseia-se no desenvolvimento e integração de novas tecnologias na descontaminação de compostos orgânicos persistentes, na região visível sob irradiação de LEDs azuis. Para tanto, foram sintetizadas soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) mediante dopagem substitucional dos átomos de prata por átomos de cobre no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro via método hidrotermal convencional a 140°C durante 24h. Posteriormente, a avaliação do efeito da inserção do cobre na matriz foi realizada por diversas técnicas analíticas e comprovada sua eficiência fotocatalítica frente ao corante RhB. Os resultados de DRX mostram elevado grau de pureza, cristalinidade e estabilidade a longo alcance indexados à fase ortorrômbica para todas as amostras, com ausência conspícua de fases secundárias e impurezas. Através do refinamento de Rietveld foi possível notar a substituição favorecida dos átomos de cobre preferencialmente no eixo a , sobretudo pela substituição dos *clusters* angulares e tetraédricos de prata originando os *clusters* $[\text{CuO}_y]$, $y = 2, 4$ e 6 . Os espectros de FTIR e Raman exibem claramente os modos ativos da estrutura ortorrômbica do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e as variações dos comprimentos de ligação das soluções sólidas, bem como maior resolução e aparecimento de novos modos evidenciam a formação dos materiais. Os resultados de UV-Vis DRS confirmam a inserção do cobre na matriz ortorrômbica pelo deslocamento para o vermelho e expressivo decréscimo no valor de E_{gap} , obtendo-se $3,12$ eV para $x = 0$ mol e $3,07$ eV, $3,00$ eV, $3,08$ eV e $3,04$ eV para $x = 0,01$ mol; $0,02$ mol; $0,06$ mol e $0,1$ mol, respectivamente, corroborando com a aparência visual da cor dos pós obtidos por colorimetria, de bege claro para verde amarelado. As imagens de MEV revelam grande estresse superficial devido a inserção de cobre e transformação de microcristais em formato de bastões para cúbicos facetados. Os resultados de DLS confirmam a polidispersabilidade do tamanho conforme o incremento de cobre e cristais em escala micro e sub-micro. O ZP mostra caráter aniônico para todas as amostras em conjunto com o aumento da estabilidade da suspensão. De acordo com os experimentos fotocatalíticos, todas as soluções sólidas possuem eficiência superior em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, com destaque para a solução sólida de composição $x = 0,02$ mol, a qual revelou atividade em uma ampla faixa de pH mantendo a eficiência acima de 80% e o PZC revelou que este catalisador possui regiões dependentes do pH. Ao final, a performance catalítica da solução sólida $x = 0,02$ mol é bastante superior em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e fotólise, com taxas de degradação e constantes de velocidade $10,61$ maior e $37,77$ vezes mais eficiente.

Palavras-Chave: Tungstato de prata dopados com cobre, fotocatalise, mudança morfológica, solução sólida

ABSTRACT

In recent decades, the drinking water supply in the world has become a restricted and worrying source due to the scarcity of this valuable resource, mainly due to population growth and inappropriate effluents disposal with distinct carcinogenic, toxic and bioaccumulative capabilities. In these circumstances, this dissertation is based on development and integration of new technologies able to provide quick decontamination of persistent organic compounds within visible light region provided by blue LEDs irradiation. Therefore, solid solutions $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0.01; 0.02, 0.06$ and 0.1 mol) were synthesized through lattice substitutional of silver by copper atoms in pristine $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ by conventional hydrothermal method at $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Subsequently, the evaluation of copper doping effect in the framework was performed by several analytical techniques and tested its photocatalytic efficiency against RhB dye. XRD results shows high purity, crystallinity, order at long-range while all samples were indexed to the orthorhombic phase, with conspicuous absence of secondary phases and impurities. Through Rietveld refinement it was clearly seen the favored substitution of copper atoms preferably in a lattice coordinate orientation, especially replacing the angular and tetrahedral silver clusters, arising $[\text{CuO}_y]$, $y = 2, 4$ and 6 clusters. Thus, FTIR and Raman spectra evidently shows the active modes of the orthorhombic structure of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ carried out with bonding lengths changes as the copper content increases in solid solutions, therefore both greater resolution and new intense modes appearance evidence the formation of solid solutions. The optical results observed through reflectance UV-Vis confirms the copper insertion in the framework with red shift and significant decrease in E_{gap} value, obtaining 3.12 eV for $x = 0$ mol and, 3.07 eV , 3.00 eV , 3.08 eV and, 3.04 eV for $x = 0.01$ mol; 0.02 mol; 0.06 mol and 0.1 mol, respectively, corroborating the visual color appearance in colorimetry experiments also changing the powder appearance from light beige to yellowish green. SEM images describe that the replacement takes high amount of superficial stress, that is, transformation of rod-like with hexagonal faces into faceted cuboid-like microcrystals within smaller crystals growing on bigger microcrystals surfaces. According to DLS results, as the doping content of copper increases greater is the dispersion and the distribution size of particles on the micro and sub-micro scale range in accordance to ZP behavior revealing anionic aspect of all samples and increasing stability to copper content. Accordingly, to the photocatalytic activities, all solid solutions were capable to achieve superior efficiency compared to pristine Ag_2WO_4 , standing out the one $x = 0.02$ mol, which revealed activity in a wide pH range maintaining its efficiency above 80% thus PZC confirms that this catalyst has pH-dependent surface regions. Ultimately, the catalytic performance of the solid solution $x = 0.02$ mol is inherently higher compared to pristine silver tungstate and photolysis, with degradation and reaction constants rates 10.61 higher and 37.77 times more efficient.

Keywords: Copper doped silver tungstates, photocatalysis, solid solutions, morphological changes, solid solutions

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura química da mauveína em (a) e estrutura de preenchimento espacial em (b).....	26
Figura 2. Aplicações tecnológicas utilizando corantes	27
Figura 3. Estrutura da cadeia produtiva e de distribuição da indústria têxtil	28
Figura 4. Estrutura tridimensional do pesticida DDT	31
Figura 5. Estrutura tridimensional da RhB	33
Figura 6. Métodos utilizados na remoção de corantes	35
Figura 7. Esquema geral de PEC para semiconductor do tipo n	38
Figura 8. Representação do band gap para os materiais condutores, semicondutores e isolantes	41
Figura 9. Multifuncionalidade do α -Ag ₂ WO ₄	43
Figura 10. Representação da célula unitária e clusters do α -Ag ₂ WO ₄	44
Figura 11. Representação da célula unitária e clusters do β -Ag ₂ WO ₄	45
Figura 12. Representação da célula unitária e clusters do γ -Ag ₂ WO ₄	46
Figura 13. Estrutura cristalina genérica e diagramas de energia para dopantes do tipo p e n	47
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de WO ₃ obtidos por síntese hidrotermal	50
Figura 15. Trabalhos publicados com o termo “hydrothermal synthesis” na base de dados Science direct nos anos de 1998 a 2022	51
Figura 16. Representação das etapas de síntese empregadas.....	53
Figura 17. Esquema representativo das etapas realizadas nos ensaios fotocatalíticos	60
Figura 18. Padrões de DRX para os cristais de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) em comparação com as posições e intensidades dos picos dos cartões ICSD n.º. 64997 e 4165.....	62
Figura 19. Ampliação das regiões 2 θ de 10° a 20° em (a) e 20° a 40° em (b).....	64
Figura 20. Refinamentos de Rietveld dos cristais de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (a – e) e parâmetros de rede em (f).....	65
Figura 21. Plot de Willianson-Hall em (a) e relação da microdeformação com tamanho de cristalito das soluções sólidas em (b).....	66
Figura 22. Representação dos possíveis sítios de substituição de átomos de Ag por Cu na célula unitária do α -Ag ₂ WO ₄ (a-e) e clusters de Ag, W e Cu em (f)	71
Figura 23. Espectros de FTIR das soluções sólidas α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ , (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol)	73
Figura 24. Espectros de deslocamento Raman de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) em (a) e comparação entre as posições relativas teóricas e experimentais dos modos RAMAN ativos reportados na literatura em (b)	75
Figura 25. Espectros de UV-Vis DRS de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol).....	78
Figura 26. E _{gap} de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) obtidos pela equação de Kubelka-Munk (a-e) e relação do E _{gap} com a inserção de cobre em (f).....	80
Figura 27. Diagrama de energia das bandas de valência e condução de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) com referência aos potenciais padrão de decomposição da água	84
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) em (a-e) e respectivos espectros de EDS em (f-j)	87
Figura 29. Representação esquemática do mecanismo de crescimento dos cristais de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄	90
Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) em (a-e) e ZP em (f) obtidos através de DLS.....	93
Figura 31. Diagramas de tolerância de cor CIE L* C* h* (a-e) e acompanhamento da evolução da cor em relação as coordenadas a* e b* em (f) α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol).....	95
Figura 32. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol)	98
Figura 33. Ensaios fotocatalíticos de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) na degradação do corante RhB sob irradiação de LED azul em (a-e) e fotólise em (f).....	101
Figura 34. C/C ₀ vs. tempo de exposição em (a), -ln(C/C ₀) vs. tempo de exposição em (b) e taxas de adsorção, degradação e residual em (c) obtidos para α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol).....	102
Figura 35. Δ pH vs. pH inicial e pH _{ZPC} de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0,02 mol)	104
Figura 36. Espectros UV-Vis obtidos em diferentes valores iniciais de pH para α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ (x = 0,02 mol) em (a-e) e em comparação fotólise (f-j).....	105

Figura 37. Resultados de C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) em (a-b) e para fotólise em (c-d) sob irradiação de LED's em diferentes condições iniciais de pH	106
Figura 38. Resultados para diferentes dosagens de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol). 25 mg em (a), 50 mg em (b) e 75 mg em (c) e C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ em (d-e) e $C/C_0 \times 100\%$ em (f)	108
Figura 39. Resultados para diferentes concentrações iniciais de RhB. 2,5 mg.L^{-1} em (a), 5 mg.L^{-1} em (b) 10 mg.L^{-1} em (c), C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ em (d-e) e $C/C_0 \times 100\%$ em (f)	109
Figura 40. Influência dos sequestradores radiculares na fotodegradação do corante RhB	111
Figura 41. Reuso e estabilidade da solução $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) obtidos durante quatro ciclos em (a) e difratogramas antes e após os ciclos de reuso em (b)	113
Figura 42. Proposta de mecanismo fotocatalítico para fotodegradação do corante RhB baseado nas observações experimentais da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) sob irradiação visível de LED's azuis..	117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos efluentes têxteis no Brasil.....	29
Tabela 2. Diretrizes relacionadas aos parâmetros orgânicos de requisitos para o descarte apropriado de efluentes	30
Tabela 3. Composição de efluentes da indústria têxtil em diferentes setores	32
Tabela 4. Características gerais RhB	34
Tabela 5. Potenciais padrão em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) de espécies oxidativas.....	36
Tabela 6. Exemplos de materiais com seus respectivos valores de band gap.....	40
Tabela 7. Exemplos de materiais recém-utilizados em processos catalíticos	42
Tabela 8. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, parâmetros estatísticos após o refinamento, tamanho de cristalito para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) e referências: \blacktriangle = este trabalho; \blacklozenge = (JACOMACI et al., 2019b); \blacksquare = (PINATTI et al., 2019a)	67
Tabela 9. Posições atômicas das soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$ mol)	69
Tabela 10. Posições atômicas das soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,06$ e $0,1$ mol)	70
Tabela 11. Comprimento de ligação dos <i>clusters</i> do $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidas após o refinamento estrutural na ferramenta <i>BondStr</i>	72
Tabela 12. Modos RAMAN (cm^{-1}) ativos para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em comparação com a literatura	76
Tabela 13. Comparação entre os valores estimados de E_{gap} para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido neste trabalho e publicados na literatura.....	82
Tabela 14. Comparação entre os valores estimados de E_{gap} no presente trabalho e na literatura para as soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	82
Tabela 15. Tamanho hidrodinâmico, índice de dispersão e potencial zeta de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidos por DLS em comparação com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ da literatura.	94
Tabela 16. Coordenadas cromáticas e diferenças das cores no sistema CIE $L^*C^*h^*$ de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidos por colorimetria.....	97
Tabela 17. Valores de coordenadas de tristímulos, coordenadas de cromaticidade e temperatura relacionada com a cor obtidos para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)	99
Tabela 18. Resultado dos experimento fotocatalíticos de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) ..	103
Tabela 19. Resultados da degradação fotocatalítica do RhB em diferentes valores de pH utilizando $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) e fotólise em comparação.....	107
Tabela 20. Resultado dos experimento fotocatalíticos de dosagem de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol)	108
Tabela 21. Resultados dos experimentos fotocatalíticos para diferentes concentrações iniciais de RhB	110
Tabela 22. Comparação dos resultados obtidos com a literatura.....	118

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

θ – Teta

$\bullet\text{OH}$ – Radical hidroxila

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

μm – Micrometro

\AA^3 – Angstrom cúbico

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ – Tungstato de prata

AO – Oxalato de amônio

AOPs - Processos oxidativos avançados

BQ – Benzoquinona

CB – Banda de condução

CIF – Ficha de informações cristalográficas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CVD – Deposição química em fase vapor

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DDT – 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

DQO – demanda química de oxigênio

DRS – Espectroscopia de reflectância difusa

DRX – Difração de raios X

e^- – Elétron

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

E_{gap} – Energia da banda proibida

E_i – Energia de ionização

ETE – Estação de tratamento de efluente

eV – Elétron volt

E_{CB} – Potencial da banda de condução
 E_{VB} – Potencial da banda de valência
FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
 h^+ – Buraco
 H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio
ICSD – Base de dados de estruturas cristalinas
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
K – Kelvin
 k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação
 $kJ.mol^{-1}$ – Quilojoule por mol
kV – Quilovolt
L – Litros
LED/LEDs - Diodo(s) emissor(es) de luz
 $M^{-1}s^{-1}$ – Mol por litro por segundo
mA – Miliampere
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
 $mg.kg^{-1}$ – Miligramas por quilo
 $mg.L^{-1}$ – Miligramas por litro
min – Minutos
mL – Mililitros
 $mL.L^{-1}$ – Mililitros por litro
mmol – Milimol
mW – Miliwatts
nm – Nanômetros
 nms^{-1} – Nanômetros por segundo
 $O_2^{\bullet-}$ – Radical superóxido
OER – Reações de evolução de oxigênio
PA – Reagente de grau analítico (Para análise)
PEC – Célula fotoeletroquímica
ZP – Potencial zeta

pH – Potencial hidrogeniônico

PM – Material particulado

PZC – Ponto de carga zero

Raman – Espectroscopia de espalhamento Raman

RhB – Rodamina B

RO• – Radical alcoxila

ROO• – Radical peroxila

ROS – Espécies reativas do oxigênio

r.p.m. – Rotações por minuto

s – Segundos

T – Temperatura

$t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

TBA – Álcool terc-butílico

UV-Vis DRS – Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível

V – Volts

VB – Banda de valência

W.cm⁻² – Watts por centímetro quadrado

α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ – Solução sólida de alfa tungstato de prata dopado com cobre

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	22
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 Tipos de poluição	23
3.1.1 Poluição sonora	23
3.1.2 Poluição atmosférica.....	24
3.1.3 Poluição aquática	24
3.1.4 Poluição luminosa.....	24
3.1.5 Poluição do solo.....	25
3.2 Corantes e a indústria têxtil	26
3.2.1 Rodamina B.....	32
3.3 Métodos empregados no tratamento de efluentes	34
3.4 A fotocatalise heterogênea	36
3.5 Semicondutores.....	39
3.6 Tungstatos de prata	42
3.7 Dopagem de óxidos semicondutores	46
3.8 A síntese hidrotermal na obtenção de materiais	49
4. MATERIAIS E MÉTODO.....	52
4.1 Síntese de α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ ($0 \leq x \leq 0,1$).....	52
4.2 Caracterizações	53
4.2.1 Análise estrutural por Difração de raios X.....	53
4.2.1.1 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	54
4.2.3 Análises vibracionais por FTIR e Raman	56
4.2.4 – Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível	57
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.2.6 Análises de distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta por espalhamento de luz dinâmico.....	58
4.2.7 Ensaios colorimétricos	58
4.2.8 Ponto de carga zero	59
4.2.9 Ensaios fotocatalíticos	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Difração de raios X	62

5.1.2 Refinamento de Rietveld.....	64
5.2 Estudos vibracionais	72
5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	72
5.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	74
5.3 Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível	77
5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	85
5.5 Distribuição do tamanho de partículas e potencial zeta por DLS	91
5.6 Colorimetria das soluções sólidas.....	94
5.7 Performance fotocatalítica	100
5.7.1 Influência do catalisador	100
5.7.2 Influência do pH no ponto de carga zero da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) e pH na fotodegradação.....	103
5.7.3 Efeito da dosagem do catalisador	107
5.7.4 Efeito da concentração inicial da solução de RhB	109
5.7.5 Efeito dos sequestradores radicalares	110
5.7.6 Reuso e estabilidade do catalisador.....	112
5.7.7 Proposta de mecanismo fotocatalítico	113
5.7.8 Comparação da performance fotocatalítica com a literatura	116
6. CONCLUSÃO	119
7. TRABALHOS FUTUROS.....	121
8. REFERÊNCIAS	122

1. INTRODUÇÃO

O fornecimento de água potável no mundo com o avanço das atividades industriais, crescimento populacional e contaminação das fontes de água doce sem consciência ambiental, tornaram-se uma das maiores preocupações sanitárias das últimas décadas (LIU *et al.*, 2021b; ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021). Atualmente, a relação entre a demanda de produção de energia, alimentos, mudanças climáticas, degradação ambiental e disponibilidade de recursos naturais é inversamente proporcional as tecnologias disponíveis para sustentar esse equilíbrio (HADI HASSAN AL-TAAI, 2021; ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021).

De acordo com um estudo realizado por Wada *et al.* (2016), houve um acréscimo de 600% da demanda global por água no último século - traduzindo na ineficiente, despreocupante e futura escassez desse valioso recurso (HUANG; YUAN; LIU, 2021). Pelo menos um mês ao ano, 4 bilhões de pessoas no mundo encontram-se em condições severas de escassez de água potável (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016; SUN *et al.*, 2021). Em alguns casos, além dos problemas citados anteriormente, ideologias políticas, pobreza e outras discriminações desempenham um papel dominante na escassez desse recurso (MURSHED; KALUARACHCHI, 2018; SATHLER, 2021).

O descarte de efluentes sem consciência ambiental, por exemplo, têm causado sérios impactos na saúde dos seres vivos, afetando a fauna e flora aquáticas pela redução da atividade fotossintética e teor de oxigênio dissolvido, resultando em condições anóxicas (KISHOR *et al.*, 2021) – ausência de oxigênio e no caso das plantas serve tanto para o controle do pH celular quanto para a absorção de ATP. Nesse cenário, destaca-se a indústria têxtil e globalmente, já produziu mais de 10.000 tipos de corantes baseado no índice de cores, os quais, resultaram na produção de aproximadamente 700.000 toneladas de corantes (SLAMA *et al.*, 2021).

De acordo com De Gisi *et al.* (2016), a indústria têxtil é considerada uma das maiores razões da poluição ambiental, devido ao processo de manufatura consumir quantidades expressivas de recursos, tais como: água, combustível e uma ampla variabilidade de compostos orgânicos e inorgânicos em larga escala (RASUL, 2016), os quais, correspondem a 54% do despejo de corantes no meio ambiente vistos no mundo (BEKHIT; FARAG; ATTIA, 2020).

Em 28 de julho de 2010, através da resolução 64/292, a assembleia geral das Nações Unidas explicitamente reconheceu os direitos básicos à água e ao saneamento destacando-os como

essenciais para a realização de atividades básicas dos seres humanos. A resolução menciona aos Estados e organizações internacionais no fornecimento de recursos financeiros, auxílio na construção e transferência de tecnologia dando assistência a diversos países, em particular aos países em desenvolvimento, provendo água potável, saneamento seguro e acessível para todos (UNITED NATIONS (UN), 2010).

Entretanto, devido à baixa eficiência ou à ausência de estações de tratamento de efluentes bem como pela utilização de tecnologias inadequadas e dispendiosas para a devida descontaminação de sistemas aquáticos, os corantes têxteis são encontrados em diversos ecossistemas (SENTHIL RATHI; SENTHIL KUMAR, 2022; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Conseqüentemente, o desenvolvimento de novas tecnologias com processos ambientalmente sustentáveis e capazes de mineralizar ou remediar rápida e quantitativamente poluentes orgânicos e patógenos fazem parte de um dos maiores desafios da comunidade científica (HELINSKI; POOR; WOLFAND, 2021; SHARMA *et al.*, 2021).

Perante o exposto, o presente trabalho de dissertação baseia-se no desenvolvimento e integração de novas tecnologias na remediação de efluentes contendo compostos orgânicos persistentes. Particularmente, mediante o uso de processos oxidativos avançados na degradação e mineralização de compostos orgânicos em produtos de menor peso molecular, ausentes de toxicidade relativa. Neste caso, o uso de catalisadores na forma de semicondutores inorgânicos é imprescindível, os quais, promovem a formação de espécies reativas com alto potencial oxidante (DEWIL *et al.*, 2017; NOBRE *et al.*, 2019a; SOUSA *et al.*, 2020).

Dentre os diversos fotocatalisadores conhecidos atualmente, destaca-se a elevada performance fotocatalítica do óxido de titânio (TiO₂) (AL-MAMUN *et al.*, 2019), óxido de zinco (ZnO) (FERREIRA *et al.*, 2021), molibdato (Ag₂MoO₄) (SOUSA *et al.*, 2020) e tungstato de prata (Ag₂WO₄) (MACEDO *et al.*, 2018) sob luz artificial com comprimento de onda na região do ultravioleta – limitando sua aplicação em termos de economia e respeito ao meio ambiente (SURESH C. PILLAI, 2021). Porém, o decréscimo da performance destes fotocatalisadores quando irradiados por luz visível, têm conduzido estudos quanto ao processo de dopagem estrutural ou formação de heterojunções visando aprimorar a performance fotocatalítica para aplicações usando luz visível solar ou artificial (CHINNATHAMBI, 2022; HUERTA-FLORES *et al.*, 2021; PEREIRA *et al.*, 2017; POLAT GONULLU, 2021).

Para tanto, foram sintetizadas soluções sólidas por síntese hidrotermal à temperatura de 140 °C durante 24 h mediante dopagem substitucional dos átomos de prata α-Ag₂WO₄ puro por íons

Cu^{2+} ($\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$; $0 \leq x \leq 0,1$) sem a utilização de qualquer surfactante. Além disso, investigamos o efeito da substituição dos íons Cu^{2+} nas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas, e morfológicas dos materiais obtidos. Como também, avaliamos a performance fotocatalítica dos materiais na degradação do azo corante RhB em meio aquoso com radiação visível simulada por LEDs azuis (λ 425 nm).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas de α -Ag₂WO₄ dopados com íons Cu²⁺ visando a descontaminação de águas via processos oxidativos avançados.

2.2 Específicos

- Sintetizar via método hidrotermal convencional as soluções sólidas de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$);
- Realizar caracterização estrutural, morfológica, vibracional e óptica de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$) por DRX (pelo método do pó), MEV, FTIR, Raman e DRS;
- Realizar pelo método de Rietveld, refinamento estrutural de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$);
- Determinar a distribuição de tamanho de partícula e potencial Zeta por DLS de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$);
- Realizar caracterização visual por colorimetria de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$);
- Investigar a performance fotocatalítica de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 0,1$) na presença do corante têxtil RhB na concentração de 5 mg.L⁻¹ sob irradiação de LEDs azuis (λ 425 nm).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Tipos de poluição

Vários setores industriais têm impulsionado crises climáticas ao redor do globo mesmo sendo capazes de compreender os riscos inerentes às suas atividades, seja pela geração de subprodutos deletérios, processos de manufatura insustentáveis, descarte inadequado de efluentes e/ou a não aplicação de regulamentos de reaproveitamento de matéria-prima e resíduos. Além disso, algumas indústrias produzem mais resíduos tóxicos em comparação a outras (FREITAS *et al.*, 2021; SU *et al.*, 2021b; ZHAO *et al.*, 2021).

Em 2015, houve cerca de 9 milhões de mortes prematuras causadas por poluição sendo 3 vezes maior em comparação as mortes causadas por malária, tuberculose e AIDS em conjunto (LANDRIGAN *et al.*, 2017). A poluição é definida como degradação ou depreciação de características físicas ou químicas do ecossistema, por meio da remoção ou adição de substâncias, ou seja, a poluição pode acontecer através da introdução de um contaminante em um ambiente natural, porém, este não precisa ser tangível e convencionalmente, é classificada em 5 tipos principais, sendo: sonora, atmosférica (do ar), aquática, luminosa e do solo (UKAOGO; EWUZIE; ONWUKA, 2020).

3.1.1 Poluição sonora

A Organização mundial de saúde define como poluição sonora ruídos acima de 65 dB. Adicionalmente, exposições prolongadas ou excessivas a ruídos podem causar sérios problemas de saúde, tais como: perda de audição, estresse, falta de foco, de concentração e de produtividade, doenças cardiovasculares e distúrbios de sono (TAO *et al.*, 2021). A área de materiais acústicos carece de pesquisa, desenvolvimento e inovação tanto nos processos de manufatura (com maior custo-benefício), quanto de obtenção de materiais e escalonamento. Por exemplo, o compósito de espumas formado por grafeno e polidimetilsiloxano obtidos por CVD foram capazes de blindar cerca de 70% das ondas sonoras incidentes em baixas frequências (100 e 200 Hz) (TAO *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2017), apesar de bastante promissor, provém de um processo oneroso.

3.1.2 Poluição atmosférica

Os poluentes do ar podem ser classificados em primário ou secundário. Os primários são emitidos diretamente na fonte, como CO, SO₂ e PM. Por outro lado, os secundários se formam na atmosfera por conta de reações físicas ou químicas (O₃, NO_x, SO_x e particulados ultrafinos) (GOOSSENS *et al.*, 2021). Atualmente, a poluição atmosférica é uma das maiores preocupações sanitárias, onde, o coronavírus (SARS-CoV-2), responsável por uma pandemia global continua se espalhando rapidamente, e, o aumento da transmissão patogênica do vírus está relacionado ao PM com diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm (PM_{2,5}) de óxidos de nitrogênio (NO_x) e um aumento de 1m³ da média a longo prazo de PM_{2,5} resultou em um acréscimo de 12% dos casos na Inglaterra (TRAVAGLIO *et al.*, 2020).

3.1.3 Poluição aquática

A poluição aquática possui origem tanto de fontes naturais quanto antropogênicas. Por exemplo, nas águas subterrâneas podem existir minérios de ocorrência natural ricos em metais considerados tóxicos, os quais podem ser posteriormente lixiviados em corpos d'água causando poluição (UKAOGO; EWUZIE; ONWUKA, 2020). Fazem parte das fontes de contaminação sintética: fármacos, agrotóxicos (herbicidas, inseticidas), corantes, microplásticos, coliformes, metais-traço e derivados do petróleo. (HÜESKER; LEPENIES, 2022; KIRSTEIN; GOMIERO; VOLLERTSEN, 2021; LI *et al.*, 2019; SOME *et al.*, 2021; ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021). Paralelamente, poluentes do ar como materiais particulados podem ser introduzidos ou recombinados com outros componentes (orgânicos ou inorgânicos) em águas superficiais intoxicando a fauna e flora aquática (MANISALIDIS *et al.*, 2020).

3.1.4 Poluição luminosa

A luz artificial apesar de ser considerada uma peça-chave na revolução tecnológica do século passado e extremamente benéfica para a sociedade moderna, atualmente têm apresentado desvantagens significativas na forma de poluição (excessiva ou mal direcionada) à saúde humana e ao meio ambiente (LIM *et al.*, 2018). Por exemplo, a luz artificial à noite pode

interferir no desenvolvimento de insetos e organismos aquáticos pela inibição e/ou promoção direta de hábitos noturnos ou diurnos de forrageamento causando disrupção na produção de hormônios e dos processos fisiológicos por eles regulados, incluindo ritmos circadianos e funções metabólicas (LI *et al.*, 2022; OWENS *et al.*, 2020).

Apesar de haverem poucos estudos relacionados aos efeitos da exposição excessiva a luz artificial em humanos, Lamphar *et al.* (2022) conduziram um estudo de 14 anos para avaliar a relação da poluição luminosa com câncer de mama e próstata na Eslováquia e de acordo com os resultados, observou-se no período, um acréscimo nos dois tipos de câncer, contudo, só houve associação positiva com o câncer de mama. Complementarmente, a relação da exposição a luz com o câncer de mama persistiu ao padronizar as idades da população em estudo, os autores também destacam uma possível política de monitoramento e um início de discussões públicas acerca dos problemas de saúde causados por excessiva exposição a luz artificial.

3.1.5 Poluição do solo

Além dos desastres naturais (erosão, terremotos, erupções, dentre outros) capazes de deteriorar o solo, as principais fontes de poluição são os resíduos industriais e domésticos, nos quais incluem metais-traço, derivados do petróleo, solventes orgânicos e inorgânicos (UKAOGO; EWUZIE; ONWUKA, 2020). Este tipo de poluição configura um dos problemas mais graves na China, uma vez que só há 7% de terra agrícola disponível para alimentar cerca de 22% da população mundial e mais de 10 milhões de hectares de terra arável já poluída (QIN *et al.*, 2021).

Jing-Yu *et al.* (2021) relatam a grande preocupação acerca da expansão urbana ao redor de fábricas abandonadas de manufatura e processamento de materiais ferrosos e não-ferrosos, as quais se tornaram fontes negligenciadas de contaminação do solo e águas subterrâneas por metais-traço como chumbo, cádmio, zinco, níquel e arsênio causado principalmente pelo descarte e vazamento durante os processos fabris, bem como pela infiltração e escoamento das chuvas durante o armazenamento de matéria-prima e resíduos.

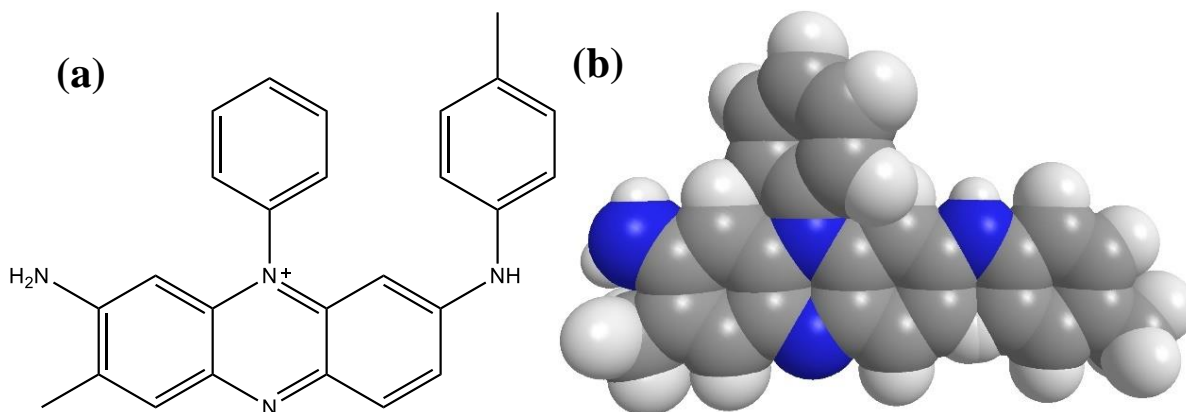
Dentre os tipos de poluição citados anteriormente, no presente trabalho será explorado a purificação de águas superficiais oriundas da contaminação por corantes da indústria têxtil, especificamente pelo corante RhB. Um dos focos do nosso grupo de pesquisa está no

desenvolvimento de fotocatalisadores baseados em prata, isto é, α -Ag₂WO₆ (NOBRE *et al.*, 2019a), β -Ag₂MoO₄ (DA SILVA SOUSA *et al.*, 2022; SOUSA *et al.*, 2020) puros e dopados com metais transição como cobre (Cu²⁺), ferro (Fe³⁺), níquel (Ni²⁺) ou decorados superficialmente com nanopartículas metálicas com o fito de impulsionar suas aplicações em descontaminação de águas para a região visível do espectro eletromagnético.

3.2 Corantes e a indústria têxtil

O primeiro corante orgânico (sintético) comercialmente bem-sucedido foi a mauveína (popularmente conhecida como anilina púrpura e malva) apresentado na Figura 1. Obtido atualmente pela reação equimolar entre anilina, *p*-toluidina e *o*-toluidina. Descoberto em 1856 por William Henry Perkin no oportuno fracasso da obtenção da quinina (COVA; PAIS; SEIXAS DE MELO, 2017; FARHAN HANAFI; SAPAWE, 2020; ZIARANI *et al.*, 2018a) e desde então, milhares de corantes sintéticos foram preparados substituindo rapidamente os corantes naturais por serem menos dispendiosos, produzidos com diferentes colorações e de conferir uma melhor aderência e estética (ADEEL *et al.*, 2018).

Figura 1. Estrutura química da mauveína em (a) e estrutura de preenchimento espacial em (b)

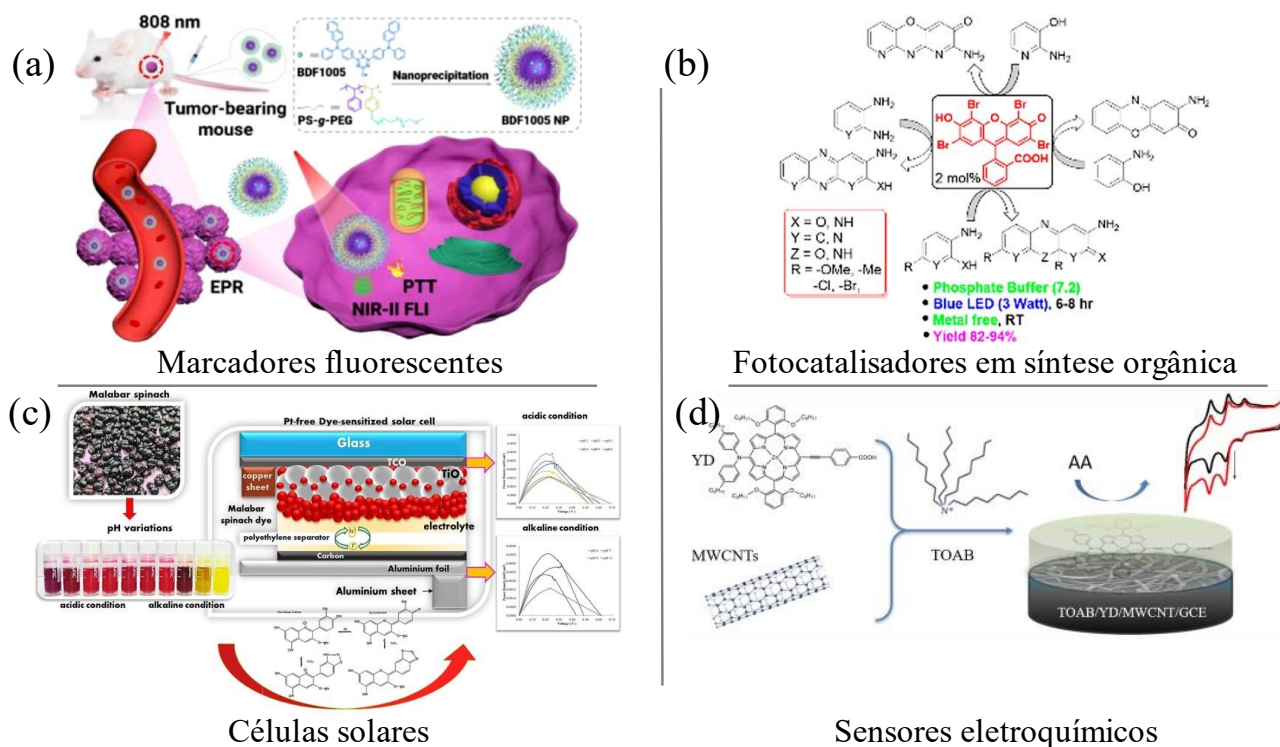


Os corantes podem ser classificados como compostos orgânicos com afinidade ao tipo de material (substrato) nos quais serão depositados e possuem dois grupos principais, os cromóforos e auxocromos (FARHAN HANAFI; SAPAWE, 2020), podendo assumir considerável diversidade estrutural e solubilidade. Os cromóforos são grupos orgânicos dos quais dispõem de insaturações (ligações duplas e triplas), tais como: alenos conjugados, azo, aromáticos, dentre outros (ZIARANI *et al.*, 2018b, 2018a), responsáveis por conferir coloração

através da absorção da radiação eletromagnética na região UV-Vis, enquanto os auxocromos permitem a solubilização dos compostos em água, melhoraram a aderência em fibras e intensificam os tons característicos contribuindo com maior absorção de comprimentos de onda específicos devido aos elétrons π desemparelhados (FRANCO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2022), como hidroxila, alcoxila, amônia, dentre outros (MCYOTTO *et al.*, 2021; ZIARANI *et al.*, 2018b).

Os corantes não têm seu uso restrito à indústria têxtil e dependendo da utilidade podem ainda ser categorizados como simples, ácidos, cubas, dispersos, básicos, reativos e solventes (ALSANTALI *et al.*, 2021). A Figura 2 representa um panorama de alguns exemplos de aplicações recorrentes do uso de corantes distintos à indústria têxtil, como marcadores fluorescentes de tecidos para detecção de carcinomas em (a) (DAI *et al.*, 2021), catalisadores em síntese orgânica em (b) (DHARA; MAITY; DHAR, 2021), lasers (MING *et al.*, 2020), em células solares sensibilizadas por corantes em (c) (MEJICA *et al.*, 2022) e sensores em (d) (ALSANTALI *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2019).

Figura 2. Aplicações tecnológicas utilizando corantes

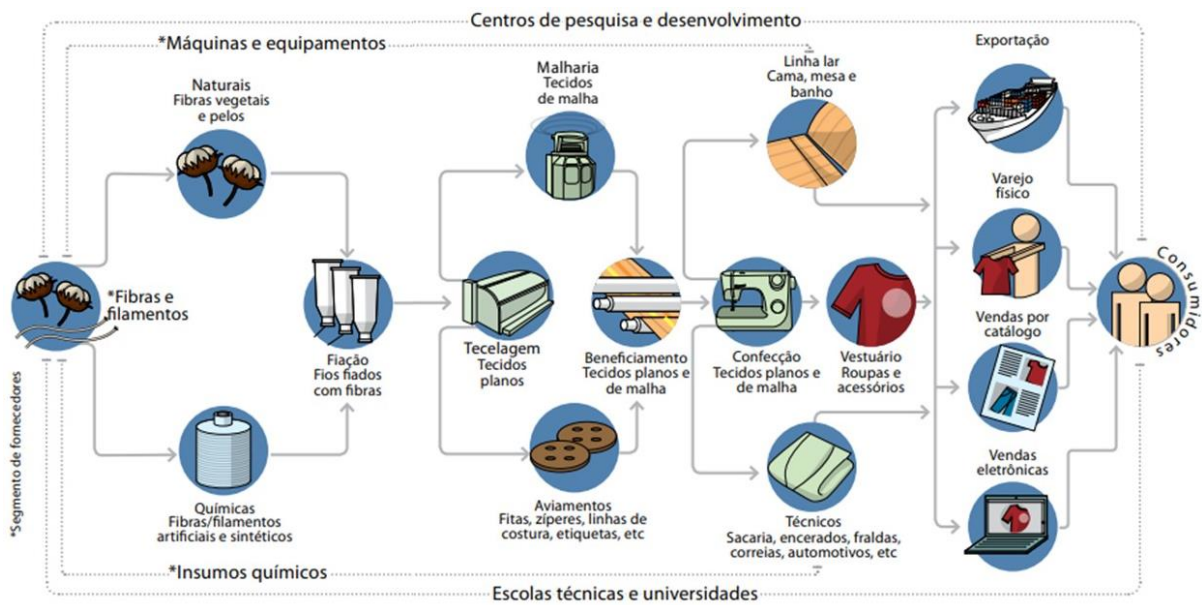


Fonte: (DAI *et al.*, 2021 (a); DHARA; MAITY; DHAR, 2021 (b); HUANG *et al.*, 2019; MEJICA *et al.*, 2022 (c); ALSANTALI *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2019 (d), com modificações

De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, o Brasil encontra-se em 4º lugar no ranking de produtor e consumidor internacional de jeans, sendo a segunda maior indústria de manufatura geradora de empregos no país – em primeiro lugar, a indústria de alimentos e bebidas – com suas fábricas centradas nas regiões sul e sudeste estabelecendo-se como um dos maiores polos da América Latina e o único país do ocidente a ter toda a cadeia produtiva e de distribuição (ABIT, 2021), conforme ilustrado na Figura 3.

Os produtos provindos da indústria têxtil são ubíquos em todos os aspectos da sociedade moderna e movimentam uma boa parcela da economia global gerando trabalho e proventos a diversas famílias, contudo é um modelo de economia de produção linear baseado em extração, transformação e descarte, no qual há necessidade de grandes quantidades de matéria-prima com acesso a água, energia e reagentes em abundância (DO AMARAL *et al.*, 2018).

Figura 3. Estrutura da cadeia produtiva e de distribuição da indústria têxtil



Fonte: (ABIT, 2013)

Diante disso, é considerada uma das maiores poluidoras, consequentemente, os efeitos ecológicos (associados à eficiência energética, poluição do ar, da água e emissões gasosas) não são bem aceitos através de uma perspectiva de sustentabilidade social (JIA *et al.*, 2020), tendo em vista o descarte inapropriado ser altamente nocivo ao meio ambiente e heterogêneo em composição (corantes, surfactantes e outros compostos orgânicos dissolvidos de baixa biodegradabilidade e elevada persistência) (METHNENI *et al.*, 2021).

Conforme exposto na Tabela 1 em um estudo realizado por Ramos *et al.* (2021) entre os anos de 2009 a 2018 através de bases de dados científicas, relatam a existência de efluentes têxteis com diferentes concentrações e complexidades, relacionados pelos coeficientes de DBO, DQO, turbidez e sólidos totais. A relação DQO/DBO é capaz de estimar a biodegradabilidade dos efluentes. Quando essa relação é inferior a 2,5 o efluente contém aproximadamente 40% de matéria orgânica biodegradável. No entanto, se essa relação estiver entre 2,5 e 3,5 há um certo indício de substâncias recalcitrantes.

Como pode ser observado na Tabela 1, há incidência acima de 50% da relação DQO/DBO dos efluentes acima de 3,5 ou seja, os efluentes da indústria têxtil brasileira possuem majoritariamente substâncias recalcitrantes em sua composição (RAMOS *et al.*, 2021) e consequentemente, os métodos tradicionais de descontaminação de águas não seriam suficientemente apropriados. Logo, os processos oxidativos avançados ou o desenvolvimento de processos híbridos nos quais consistem de uma etapa de pré-clarificação com um adsorvente suportado no catalisador seriam os candidatos ideais para o devido tratamento (BEHERA *et al.*, 2021).

Tabela 1. Caracterização dos efluentes têxteis no Brasil

Parâmetros	Indústria têxtil	
	Faixa	Média
pH	5,1–11,8	-
DBO (mg.L ⁻¹)	22 – 2692	1004,1 ± 812,5
DQO (mg.L ⁻¹)	280,1 – 10488	3222,6 ± 3088,8
DQO/DBO	2 – 59	8,9
Turbidez	0,2 – 1600	467,5 ± 604,4
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	1187 – 15148	7921,4 ± 5558,9

Fonte: (RAMOS *et al.*, 2020, 2021), com modificações

O Conselho Nacional do Meio Ambiente por meio da resolução nº. 357 de 17 de março de 2005, capítulo II, artigo 3º., informa treze categorias existentes de águas doces, salobras e salinas classificadas de acordo com a qualidade exigida para seu devido uso. Posteriormente, através da resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011 seção II e artigo 16, alterando parcialmente e complementando a resolução nº 357 de 17 de março de 2005, tece sobre as diretrizes ambientais e estabelece as condições e padrões de exigência para o descarte de efluentes, e

passam a ser fielmente reproduzidos a seguir e as diretrizes relacionadas aos parâmetros orgânicos de requisitos para o descarte apropriado de efluentes estão relacionados na Tabela 2.

- i. pH entre 5 e 9;
- ii. Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- iii. Materiais sedimentáveis: até 1 mL.L⁻¹ em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- iv. 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;
- v. Óleos e graxas: óleos minerais: até 20 mg.L⁻¹; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg.L⁻¹;
- vi. Ausência de materiais flutuantes; e
- vii. Demanda Bioquímica de Oxigênio (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;

Tabela 2. Diretrizes relacionadas aos parâmetros orgânicos de requisitos para o descarte apropriado de efluentes

Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg.L ⁻¹
Clorofórmio	1,0 mg.L ⁻¹
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 <i>cis</i> + 1,2 <i>trans</i>)	1,0 mg.L ⁻¹
Estireno	0,07 mg.L ⁻¹
Etilbenzeno	0,84 mg.L ⁻¹
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg.L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg.L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg.L ⁻¹
Tolueno	1,2 mg.L ⁻¹
Xileno	1,6 mg.L ⁻¹

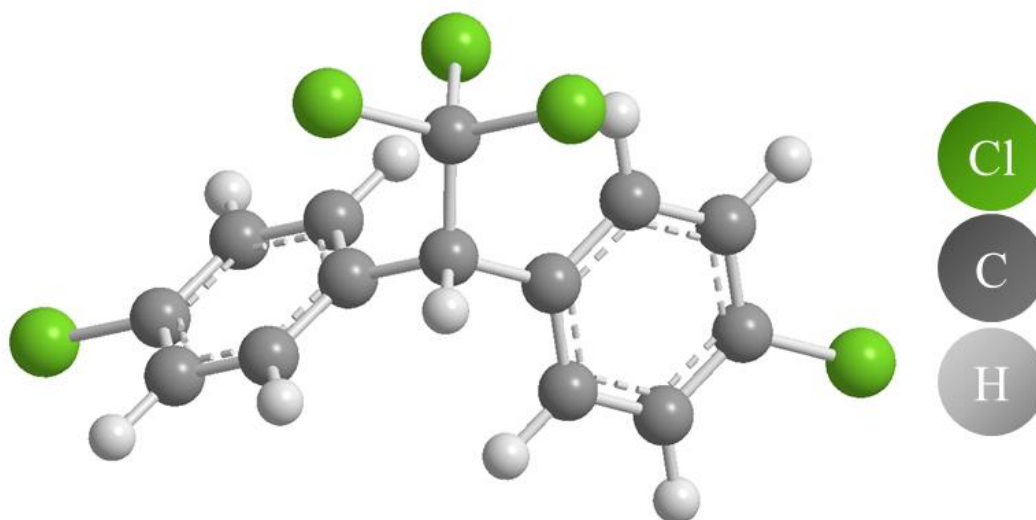
Fonte: CONAMA – Resolução 430/2011

Contudo, o parágrafo único do artigo 7º. da resolução 357/2005 faz a seguinte ressalva: “Os padrões de qualidade das águas determinados nesta resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. Eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não nesta resolução, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos.”

À vista disso, devido à baixa eficiência ou à ausência de uma estação de tratamento de efluente nas áreas mais remotas de acesso, bem como pela utilização de tecnologias inadequadas e dispendiosas para a devida descontaminação e o descarte clandestino, os efluentes não tratados de forma eficiente são reintroduzidos ao meio ambiente com grande potencial bioacumulativo, recalcitrante, eutrofizante e carcinogênico.

Conforme exposto no trabalho realizado por Mansouri *et al.* (2017), no qual exploraram os empecilhos ambientais, sociais e de saúde acerca da reintrodução do inseticida DDT ilustrado na Figura 4, em alguns países tropicais em 2006. Devido o inseticida possuir tempo de meia-vida de 30 anos e ser altamente hidrofóbico, os impactos toxicológicos se agravam com o tempo e os danos à saúde mais comuns relatados estão correlacionados à imunodeficiência e neurológicos com vários tipos de câncer associados à contaminação de águas por DDT, como câncer de cérebro, pancreático e próstata entre concentrações no alcance de 50 a 250 mg.kg⁻¹ (CHANG *et al.*, 2018; PARADA *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2014).

Figura 4. Estrutura tridimensional do pesticida DDT



Mesmo em baixas concentrações os corantes são altamente tóxicos e dependendo do processo têxtil ou dos estágios de operação, podem conter inúmeros tipos de solventes, sais, detergentes, além da própria variabilidade de corantes (YASEEN; SCHOLZ, 2019). De acordo com a literatura, a concentração média de corante em efluente da indústria têxtil está entre 300 a 700 mg.L⁻¹ (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; PAL, 2017). Na Tabela 3, podemos verificar a composição média e a ampla variabilidade de constituintes presentes nos efluentes coletados de vários setores de uma planta de manufatura.

Consequentemente, o desenvolvimento de novas tecnologias e processos sustentáveis capazes de mineralizar rápida e quantitativamente matéria orgânica e eliminar patógenos tornaram-se um desafio extremamente urgente (GANIYU; SABLE; GAMAL EL-DIN, 2022; LIU; DEMEESTERE; HULLE, 2021). A maioria dos métodos existentes empregados para a remoção de corantes são baseados em processos de separação e suas maiores desvantagens estão no descarte da lama residual de corante.

Tabela 3. Composição de efluentes da indústria têxtil em diferentes setores

Composição	Setor			
	Queima	Clareamento	Mercerização	Tingimento
pH	5,51	11,6	10,8	8,06
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	2,5	5,54	9,4	6,06
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	432,8	288,5	105,2	499,4
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	121,6	516	119,5	213,2
DQO (mg.L ⁻¹)	3491	2689	2788	1907
H ₂ S (mg.L ⁻¹)	1,83	5,44	1,31	1,62
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	5,67	8	8,53	14,34
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	1,48	1,45	2,77	0,91
DBO (mg.L ⁻¹)	800	184	300	170
Resíduo (mg.L ⁻¹)	4353,6	6591	3877	2016

Fonte: (PAL, 2017), com modificações

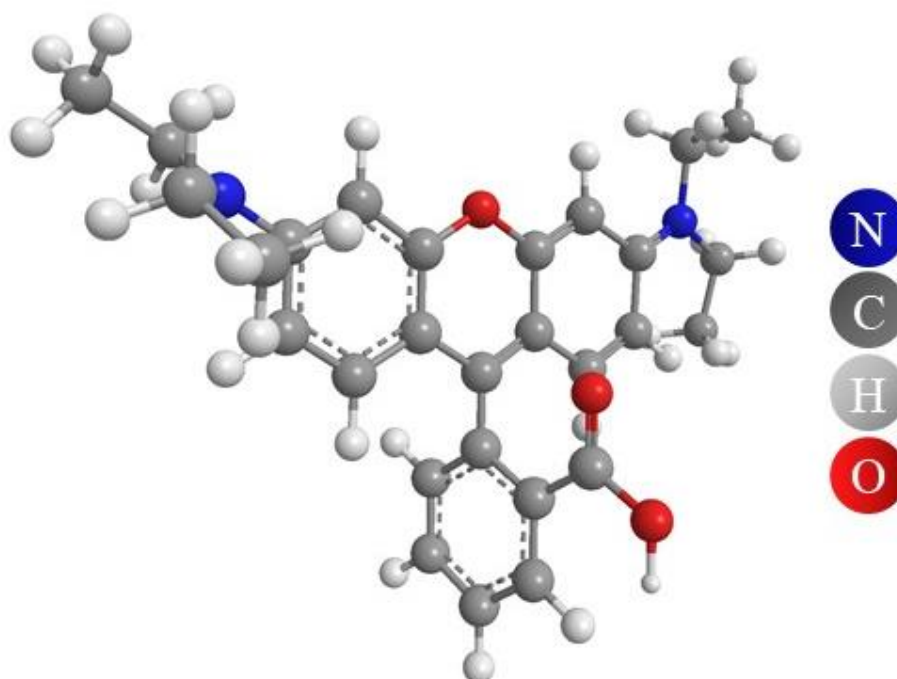
3.2.1 Rodamina B

Cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamonio) é o nome científico do corante Rodamina B (Figura 5) de acordo com a IUPAC. É um azo corante

sintético altamente solúvel em água pertencente a classe dos xantenos, também conhecido por seu caráter básico ou catiônico (JEDYNAK; WIDEL; REDZIA, 2019) e bastante utilizado nas indústrias têxteis, de papel, couro, cartuchos de impressão, dentre outros (TARIQ *et al.*, 2020).

Os efluentes contendo o RhB impedem a penetração de luz solar em águas profundas prejudicando a fotossíntese e respiração aquática. Apresenta espectro característico com absorção máxima em 554 nm. Em solução aquosa, torna-se um poluente orgânico ácido e não biodegradável na forma de cátion amônio quaternário (LU *et al.*, 2020). Suas principais características estão dispostas na Tabela 4.

Figura 5. Estrutura tridimensional da RhB



Embora considerado maléfico quando descartado erroneamente, o RhB possui extensa capacidade de utilização biotecnológica, por exemplo, como precursor na obtenção de amidas com efeito anticâncer e fluorescente conforme exibido no trabalho desenvolvido por Battula *et al.* (2021), no qual, os derivados do RhB apresentaram atividade inibitória em 3 células cancerígenas – melanoma (B16F10), mama (MDA-MB231) e pulmão (A549) e de acordo com os autores são potenciais candidatos a agentes teranósticos. Possui habilidade para ser aplicado como agente de imagem em tecidos biológicos (LIU; SCOTT, 2021), terapia fotodinâmica (ÁVILA-SÁNCHEZ *et al.*, 2021), como sondas fluorescentes em estudos de doenças sazonais (LI *et al.*, 2020b), determinação seletiva de mercúrio Hg^{2+} (WANG *et al.*, 2020b) e como sensor colorimétrico de nitroreductase em condições de hipóxia (MI *et al.*, 2020).

Tabela 4. Características gerais RhB

Características RhB	
Classe química	Xanteno
Classe ionização	Básico
Aparência	Sólido, pó esverdeado
Fórmula molecular	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Massa molecular, $g.mol^{-1}$	479,02
Faixa de pH	7-8
Absorção (λ_{max}), nm	543-554
Grupos cromóforos	$-C=C-$ / $-N=C-$ / Anéis benzênicos
Solubilidade em água, $g.L^{-1}$	34
Toxicidade	Carcinogênico, genotoxicidade, mutagenicidade

3.3 Métodos empregados no tratamento de efluentes

Tradicionalmente, para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos e inorgânicos utiliza-se de processos físicos (VALLERO, 2019), biológicos (BETANCUR-RAMÍREZ *et al.*, 2021; MAREDDY, 2017) ou químicos (MA *et al.*, 2021). Dentre esses métodos, os tratamentos biológicos são os mais difundidos, porém consomem bastante tempo, necessitam de grande área operacional e não tendem a ser eficazes apenas na remoção de poluentes tóxicos e biodegradáveis (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015).

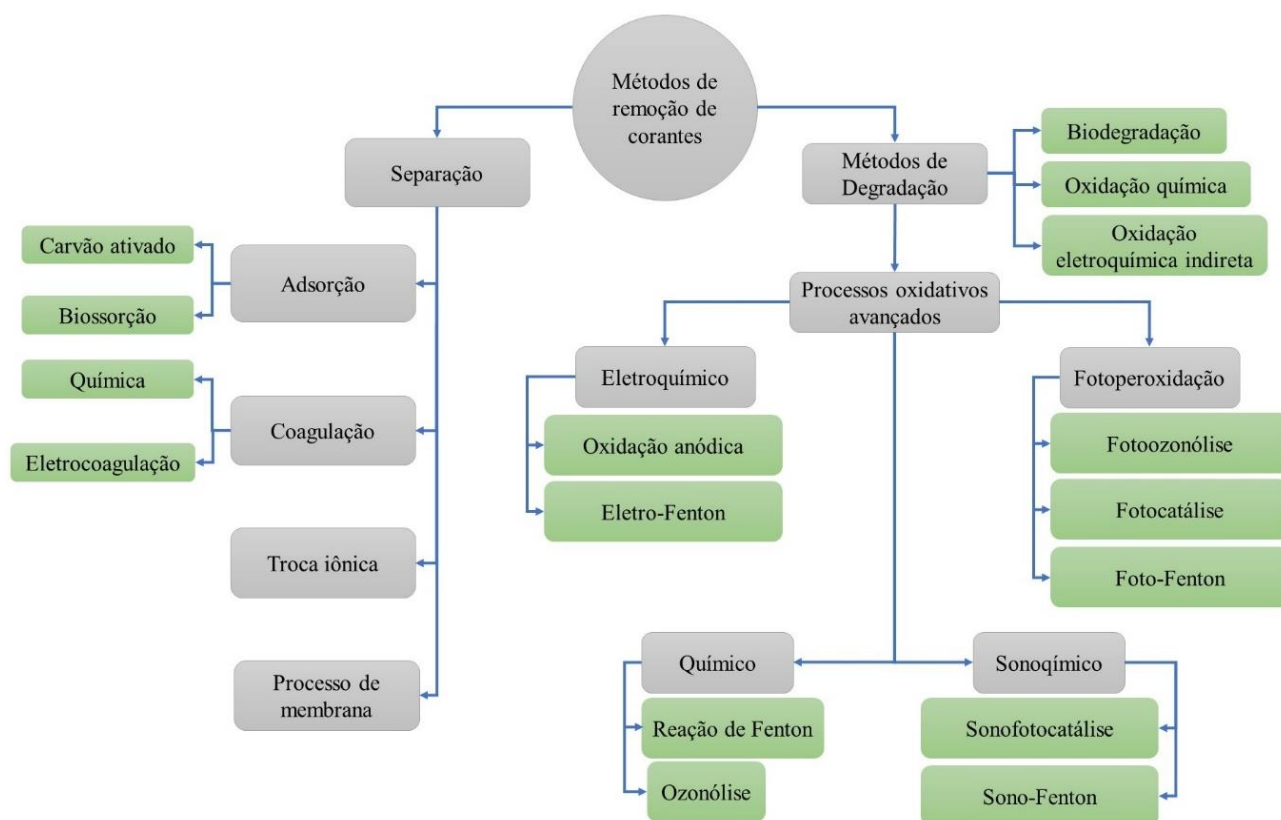
Processos físicos e químicos são, em sua maioria, inadequados no tratamento de efluentes e economicamente inviáveis (requerem maior quantidade de energia e de reagentes químicos), pois são ineficazes na remoção completa de recalcitrantes, causando poluição secundária e, envolvendo procedimentos complicados (YANG *et al.*, 2021).

Mais recentemente enquadram-se nesse aspecto devido a sua alta eficiência e versatilidade, AOPs, os quais baseiam-se na produção de espécies reativas do oxigênio (ROS) extremamente instáveis, principalmente radicais hidroxila ($\bullet OH$) com potencial redox de E° ($\bullet OH/H_2O$) = 2,8 V e tempo de meia-vida bastante curto de 10^{-9} s em solução aquosa em comparação aos 10^{-6} s e 7 s dos radicais alcóxila ($RO\bullet$) e peróxila ($ROO\bullet$), respectivamente. Diferentemente do ozônio, as reações com $\bullet OH$ são menos seletivas e ocorrem próximas a taxas controladas por difusão em moléculas alvo e reagem rapidamente com inúmeras espécies com

constantes de velocidade na ordem de $10^8 - 10^{10} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ (DENG; ZHAO, 2015; MANASFI, 2021; MANDAL, 2018; VILLAMENA, 2017).

Há duas metodologias gerais na remoção de corantes, os métodos de separação e os métodos de degradação e, dependendo do mecanismo envolvido na geração dos radicais $\bullet\text{OH}$, os AOPs ainda podem ser classificados em categorias distintas, conforme retratado na Figura 6. A Tabela 5 apresenta brevemente as espécies oxidativas de acordo com seus potenciais redox padrão, estes descrevem sua capacidade oxidativa em uma reação, quanto maior o potencial, maior seu potencial oxidativo (KRYSTYNIK, 2021) e o contrário também é verdadeiro.

Figura 6. Métodos utilizados na remoção de corantes.



Fonte: (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; SAMSAMI *et al.*, 2020), com adaptações.

Como pode ser observado na Tabela 5, o radical $\bullet\text{OH}$ é o segundo mais poderoso, o flúor (3,03 V) com maior poder oxidante e o oxigênio dissolvido (1,22 V) menor poder oxidante em comparação. Como os radicais são produzidos *in situ*, os poluentes orgânicos sofrem ataques através de 3 mecanismos principais, 1º transferência de elétrons (Equação 1), 2º abstração de hidrogênio (Equação 2) e 3º hidroxialquilação (adição eletrofílica nos sistemas π) (Equação 3) (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).



onde, RX e PhX representam compostos halogênios alifáticos e aromáticos, respectivamente. Como exposto nas Equações (1-3), essas reações produzem radicais orgânicos (R^{\bullet} ou $\text{R}^{\bullet}-\text{OH}$) e ao reagirem com O_2 , podem ser transformados a ROO^{\bullet} . Posteriormente, todos os radicais gerados acompanham a formação de outras espécies reativas como H_2O_2 (peróxido) e $\text{O}_2^{\bullet-}$ (superóxido), levando à degradação química até a completa mineralização de poluentes (SAMSAMI *et al.*, 2020).

Tabela 5. Potenciais padrão em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) de espécies oxidativas

Espécies oxidativas	Reação	E° (V), 25°C
Fluoreto	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3,03
Radical hidroxila	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,8
Oxigênio singlete	$^1\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,42
Ozônio	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Persulfato de sódio	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,78
Radical hidroperóxido	$2\text{HO}_2^{\bullet} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1,7
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,68
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
Dicromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,38
Cloro	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxigênio dissolvido	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,22

Fonte: (KRYSTYNIK, 2021), com modificações.

3.4 A fotocatalise heterogênea

Com o avanço das investigações em processos fotocatalíticos e pela contribuição de Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972), os quais exibiram a capacidade do TiO_2 em decompor a água a H_2 e O_2 como uma fonte alternativa e limpa de geração de combustível

(ARIFIN *et al.*, 2021), sob irradiação de luz visível em uma PEC com TiO₂ (ânodo) e Pt (cátodo), conforme as semi-reações apresentadas nas Equações (4-5). Entretanto, o principal empecilho para aplicações práticas estava relacionado às OER acontecerem no ânodo e possuírem um elevado sobrepotencial. Nesse caso específico, a densidade de corrente era diretamente proporcional à taxa da OER no cátodo e o elevado sobrepotencial anódico implica no acréscimo conjunto do potencial da célula com a taxa de evolução de hidrogênio (MIGANI; BLANCAFORT, 2018; PETER, 2021).



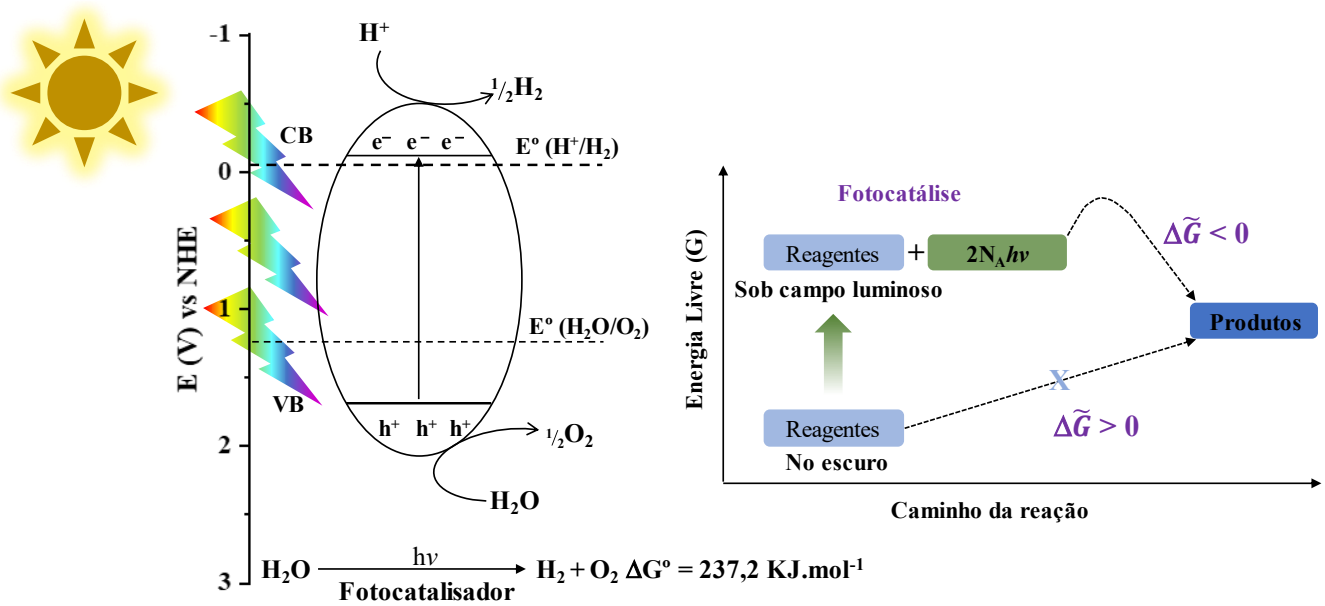
O potencial geral é uma barreira energética, a qual deve ser suplantada com energia equiparável ou maior fornecida pela excitação através da luz, e um elevado potencial requer luz com menores comprimentos de onda, portanto, a luz na região do visível e os pares e⁻/h⁺ criados pela excitação, nesse caso, não contribuem para a reatividade. Contrariamente, apenas para a recombinação de cargas seguidos de retorno ao estado inicial (MIGANI; BLANCAFORT, 2018; PETER, 2021).

Desde então, inúmeras modificações inspiradas nessa técnica foram propostas com o passar dos anos e estabeleceram o desenvolvimento de novos AOPs e atualmente, a fotocatalise utilizando semicondutores possui vasto alcance de aplicações, para citar algumas: purificação de águas e ar (FERMOSO; SÁNCHEZ; SUAREZ, 2020; MORAIS *et al.*, 2021), produção de biodiesel (GUO *et al.*, 2022), energia solar (ZHANG *et al.*, 2021a), foto-transformação e conversão (SHAN *et al.*, 2021; TRAWIŃSKI *et al.*, 2021), oxidação de álcoois (XU *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2021e), antibacteriano (LEVCHUK *et al.*, 2022) e revestimentos autolimpantes (ABUALNAJA *et al.*, 2021).

A Figura 7 expõe um esquema ilustrativo da decomposição da água em uma PEC na superfície de um fotoeletrodo do tipo *n*, o qual pode ser estendido para o entendimento mecanístico da degradação de contaminantes. Quando exposto a energia provinda da radiação solar, um elétron da banda de valência é excitado à banda de condução deixando um buraco fotogerado na banda de valência. O par e⁻/h⁺ pode migrar para a superfície do semicondutor e participar de reações redox envolvendo os radicais •OH, h⁺ e O₂^{•-} na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em meio aquoso (ARIFIN *et al.*, 2021; MIGANI; BLANCAFORT, 2018; WU; ZHENG; CHEN, 2022).

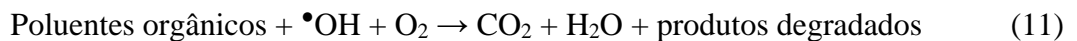
O h^+ foto gerado também é considerado um forte agente oxidante, o qual age degradando diretamente contaminantes. Como os e^- foto induzidos podem rapidamente recombinar-se com h^+ na ausência de sequestradores radicalares no *bulk* ou na superfície do semicondutor em um curto intervalo de tempo, é imperativo a utilização de sequestradores específicos de modo a suprimir a recombinação para maior eficiência (ARIFIN *et al.*, 2021; MIGANI; BLANCAFORT, 2018; WU; ZHENG; CHEN, 2022). As reações citadas anteriormente encontram-se expressas nas Equações (6-11) utilizando o TiO_2 como modelo.

Figura 7. Esquema geral de PEC para semicondutor do tipo *n*



Fonte: (ARIFIN *et al.*, 2021), com modificações

A reação geral de decomposição da água no TiO_2 é expressa da seguinte forma:



Essa reação só ocorre quando a energia absorvida pelo fóton é equivalente ou superior à energia de ionização (E_i) das moléculas de água:

$$E_i = \frac{\Delta G_o(\text{H}_2\text{O})}{2N_A} \quad (12)$$

onde $\Delta G_o(\text{H}_2\text{O})$ é a entalpia da reação redox da molécula de água, ou seja, $273,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e N_A é o número de Avogadro correspondente a $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. $E_i = 1,23 \text{ eV}$.

3.5 Semicondutores

O comportamento elétrico de qualquer material é definido pela presença ou não de elétrons na banda de condução e descrito pela estrutura das bandas – modelo científico no qual, revela os níveis de energia ocupado pelos elétrons em determinado material. Para os materiais considerados condutores, há sobreposição entre as bandas de valência e condução, portanto, os elétrons podem se mover livremente entre as bandas. Já nos materiais isolantes, não há sobreposição de bandas, mas sim um *gap* significativo maior (de 3 a 7 eV) entre as bandas, tornando praticamente impossível a ocupação por elétrons na banda de condução. Esses materiais geralmente exibem alta resistividade elétrica (GALSIN, 2019; KITTEL, 2019; MIESSLER, 2014).

Sob outra perspectiva, os semicondutores possuem um *gap* pequeno (aproximadamente de até 3 eV), contudo, grande o bastante para sofrer perturbação (ópticas, térmicas, elétricas) na VB com energia suficiente para a promoção de elétrons para a CB sem comprometimento estrutural. A estrutura das bandas de semicondutores pode ainda ser modificada pela dopagem química ou pela aplicação de campo elétrico. Desta forma, dependendo das condições, os semicondutores podem se comportar como isolantes ou condutores. A Tabela 6 sumariza os valores de E_{gap} de alguns materiais bastante conhecidos, com suas respectivas transições (direta ou indireta) (GALSIN, 2019; KITTEL, 2019; MIESSLER, 2014).

Um dos conceitos mais importantes ao estudar *band gap* dos materiais está relacionado à energia de Fermi, a qual é a energia do maior nível energético ocupado por elétrons em um sólido a baixas temperaturas (LANG, 2021). A posição da energia de Fermi em relação às bandas é a determinante para um material ser considerado isolante, condutor ou semicondutor (LEE, 2016).

Se o nível de energia de Fermi estiver dentro da banda de valência, então todos os elétrons participam da ligação, por outro lado, se estiver dentro da CB, há elétrons disponíveis e se estiver dentro do *band gap*, a VB encontra-se completamente preenchida enquanto a de CB está vazia (GALSIN, 2019). A última é a origem dos semicondutores. E o *band gap* pode ser ilustrado em um diagrama para melhor entendimento. A Figura 8 ilustra o diagrama de bandas para um material considerado condutor, isolante e semiconductor (KITTEL, 2019).

Tabela 6. Exemplos de materiais com seus respectivos valores de *band gap*

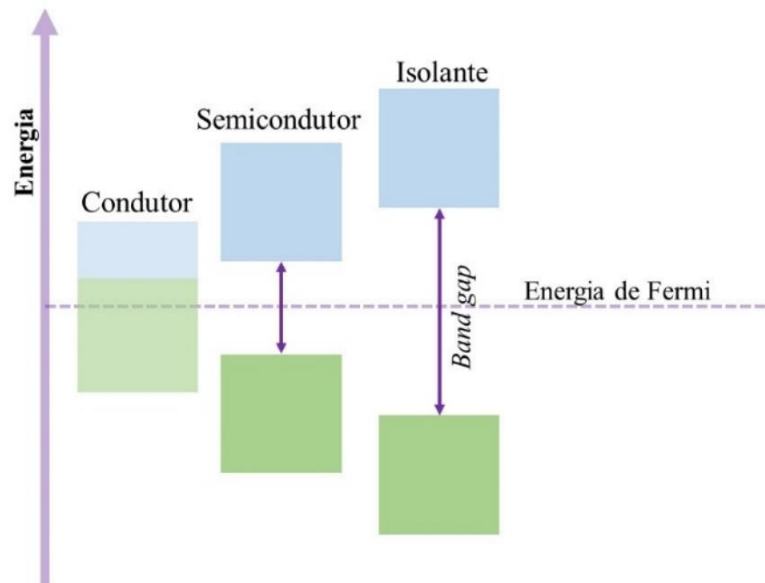
Material	Transição	E_{gap} (eV)	
		T = 0 K	T = 300 K
Diamante	<i>i</i>	5,4	-
Si	<i>i</i>	1,17	1,11
Ge	<i>i</i>	0,74	0,66
InP	<i>d</i>	1,42	1,27
Cu ₂ O	<i>d</i>	2,17	-
ZnO	<i>d</i>	3,44	3,2
ZnS	<i>d</i>	3,91	3,6
PbSe	<i>i</i>	0,16	0,27
SiC (hex)	<i>i</i>	3,0	-

Fonte: (KITTEL, 2019; MIESSLER, 2014)

Legenda: *d* - Transição direta; *i* - Transição indireta

Os semicondutores possuem um imenso valor tanto do ponto de vista tecnológico quanto industrial e geralmente são classificados em duas classes. A primeira, compreende semicondutores puros, conhecidos como semicondutores intrínsecos, nestes, a maioria das propriedades são dependentes da estrutura e possuem *band gap* na ordem de 1,1 e 0,72 eV como o Si e Ge. Na segunda classe constituem os semicondutores com impurezas, conhecidos como semicondutores extrínsecos, os quais, trouxeram grande revolução para os eletrônicos, exemplos mais comuns são SiAs, SiIn, GeIn, nos quais o primeiro elemento é considerado como hospedeiro e o segundo como impureza (LEE, 2016; TERNA *et al.*, 2021).

Figura 8. Representação do *band gap* para os materiais condutores, semicondutores e isolantes



As propriedades elétricas, morfológicas, estruturais e ópticas podem ser controladas e/ou modificadas pela inserção de impurezas (dopagem) ou pela aplicação de campos elétricos ou luminosos, pois a condutividade em semicondutores ocorre pelo livre movimento de e^- e h^+ , citados anteriormente como transportadores de cargas (PENG *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2021). Quando um semicondutor possui sobretudo buracos livres é denominado como tipo *p*, e quando contém predominantemente elétrons livres é denominado tipo *n*. Um único cristal de um semicondutor pode ter várias regiões do tipo *p* e *n*, ou seja, a junção *p-n* entre as regiões é a responsável pela aplicabilidade (DEY *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2020c).

Um dos semicondutores mais abundantemente aplicado em fotocatalise é o TiO_2 (MORAIS *et al.*, 2021) isolado ou em conjunto com outros compostos, como nanotubos (NAFFATI *et al.*, 2020) e nanofolhas de carbono (LI *et al.*, 2020a), nanopartículas magnéticas (ABUALNAJA *et al.*, 2021), grafeno (JOHN *et al.*, 2021) e em sistemas híbridos, como $Co-TiO_2/MWCNT$ (ZHANG; CHU, 2022) etc. Por outro lado, vale ressaltar a infinidade de investigações realizadas utilizando outros semicondutores na destruição de moléculas orgânicas, os quais exibem mecanismos similares ao TiO_2 - iniciados pela formação do par e^-/h^+ seguida da formação de radicais livres. Alguns dos catalisadores reportados recentemente estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Exemplos de materiais recém-utilizados em processos catalíticos

Catalisador	Molécula alvo	Referência
Ti/BaTiO ₃	Ciprofloxacina	(NIE <i>et al.</i> , 2022)
Cu-FeOCl	Fenol	(WEI <i>et al.</i> , 2021)
Ag/ZnO	Azul de metileno	(AKMAN; ARAS, 2022)
TiO ₂ -CeO ₂	2,4-diclorofenol	(GNANASEKARAN <i>et al.</i> , 2021)
Ag ₂ C ₂ O ₄ /Ag@GNS	Bisfenol A	(VADIVEL <i>et al.</i> , 2021)
CoFe@NSC	Oxitetraciclina	(ZHANG <i>et al.</i> , 2021b)
Bi ₂ MoO ₆	Quinolina	(LIU <i>et al.</i> , 2022)
AgO/Ag ₂ O@TiO ₂	Azul reativo 220	(DEEKSHITHA; SHETTY K., 2021)
Bi ₂ WO ₆	RhB	(SRAVANDAS; ALEXANDER, 2020)
Na-V ₂ O ₅	RhB	(BASHIR <i>et al.</i> , 2021)

3.6 Tungstatos de prata

O tungstato de prata (Ag₂WO₄) faz parte da família dos óxidos argentatos, cristalizando-se em estruturas do tipo ABO₄ (*Scheelite*), onde AB constituem cátions de diferentes elementos (A = Ca, Sr e Ba; B = Mo e W) e nox variados (KOWALKIŃSKA *et al.*, 2021). É um semicondutor versátil com *band gap* largo, apresentando polimorfismo estrutural com diferentes fases cristalinas: α -Ag₂WO₄, β -Ag₂WO₄ e γ -Ag₂WO₄ com estruturas ortorrômbica, hexagonal, cúbica e grupos espaciais *Pn2n* (34), *P63/m* (176) e *Fd $\bar{3}m$* (227), respectivamente (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; CAVALCANTE *et al.*, 2012b; VAN DEN BERG; JUFFERMANS, 1982).

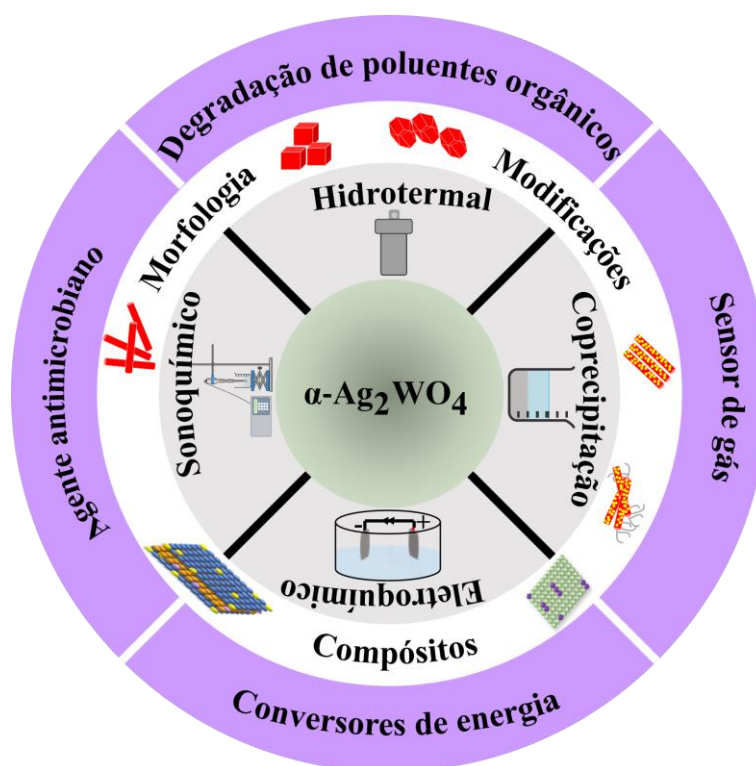
A fase α -Ag₂WO₄ é a termodinamicamente estável a condições normais enquanto as outras duas são metaestáveis e seguem a regra de passo de Ostwald da Lei de reações sucessivas, característica proeminente e responsável por conferir apreciável multifuncionalidade em diversos campos (GENTILI *et al.*, 2019). Há diferentes métodos de obtenção do α -Ag₂WO₄, como hidrotermal convencional (AYAPPAN *et al.*, 2019), sonoquímico (SILVA *et al.*, 2020), eletroquímico (RAMEZANI *et al.*, 2015), coprecipitação (ASSIS *et al.*, 2020), hidrotermal assistido por micro-ondas (JACOMACI *et al.*, 2019a), também sendo possível induzir

determinada predominância morfológica pela presença de surfactantes (MACEDO *et al.*, 2018) ou solventes orgânicos (SCZANCOSKI *et al.*, 2019).

Em consequência da versatilidade química e física do α -Ag₂WO₄ e da notável contribuição científica realizada por Longo *et al.* (2013), onde observaram pela primeira vez e em tempo real o crescimento e nucleação *in situ* de filamentos de prata (Ag) nos cristais de α -Ag₂WO₄ por feixe de elétrons acelerado em alto vácuo. E posteriormente, pela contribuição de Andrés *et al.* (2014), no qual os autores foram capazes de verificar aprimoramento exponencial das propriedades fotoluminescentes, fotocatalíticas e bactericidas do α -Ag₂WO₄ ao submeterem o material ao mesmo tratamento de Longo *et al.* (2013).

Atualmente, o α -Ag₂WO₄ possui distinta visibilidade por sua fácil obtenção, funcionalização e aplicações práticas em diversos campos, como: degradação de fármacos e corantes (SUN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2019, 2020a), fotoluminescência (CAVALCANTE *et al.*, 2012b; PINATTI *et al.*, 2019a), sensores de gás (DA SILVA *et al.*, 2014, 2016a), propriedades antimicrobianas (MACEDO *et al.*, 2019; NOBRE *et al.*, 2019a), como candidato para sonda no diagnóstico de carcinomas (SANTOS *et al.*, 2020) e interessante performance como PEC (ADAM *et al.*, 2019). A Figura 9 ilustra a grande variabilidade de características do α -Ag₂WO₄.

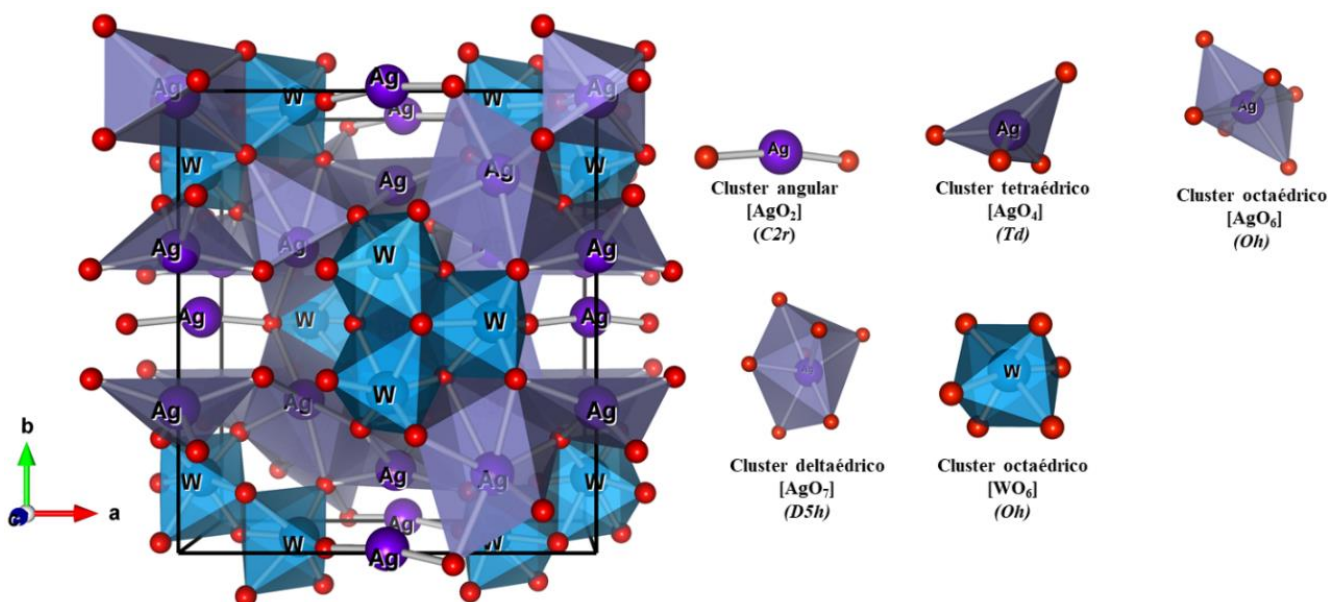
Figura 9. Multifuncionalidade do α -Ag₂WO₄



Devido à natureza ortorrômbica do α - Ag_2WO_4 , esta é constituída por *clusters* formadores de rede do tipo $[\text{AgO}_x]$, de simetria C_{2v} (angular, $x = 2$) nos sítios Ag_6 , T_d (tetraédrico, $x = 4$) nos sítios Ag_4 e Ag_5 , O_h (octaédrico, $x = 6$) nos sítios Ag_3 , e D_{5h} (deltaédrico, $x = 7$) nos sítios Ag_1 e Ag_2 . Adicionalmente, os átomos de tungstênio (W) estão coordenados a 6 átomos de oxigênio formando *clusters* do tipo $[\text{WO}_6]$ de simetria O_h (octaédrico) nos sítios W_1 , W_2 e W_3 por célula unitária, conforme ilustrado na Figura 10. Todos os clusters encontram-se distorcidos devido a diferentes distâncias entre os átomos O–W–O e O–Ag–O, logo, apresentando desvios da simetria ideal (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; CAVALCANTE *et al.*, 2012a; PEREIRA *et al.*, 2017).

Analogamente, a estrutura hexagonal do β - Ag_2WO_4 é composta por *clusters* de prata do tipo $[\text{AgO}_x]$, com simetria D_{3h} (trigonal bipiramidal, $x = 5$) e O_h (octaédrico, $x = 6$) e *clusters* de tungstênio do tipo $[\text{WO}_y]$ de simetria T_d (tetraédrico, $y = 4$) e D_{3h} (trigonal bipiramidal, $y = 5$). Nos quais, há dois tipos de átomos de prata (Ag_1 e Ag_2) e de tungstênio (W_1 e W_2), coordenados a 6, 5, 4 e 5 átomos de oxigênio, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 11 (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; LEMOS *et al.*, 2016).

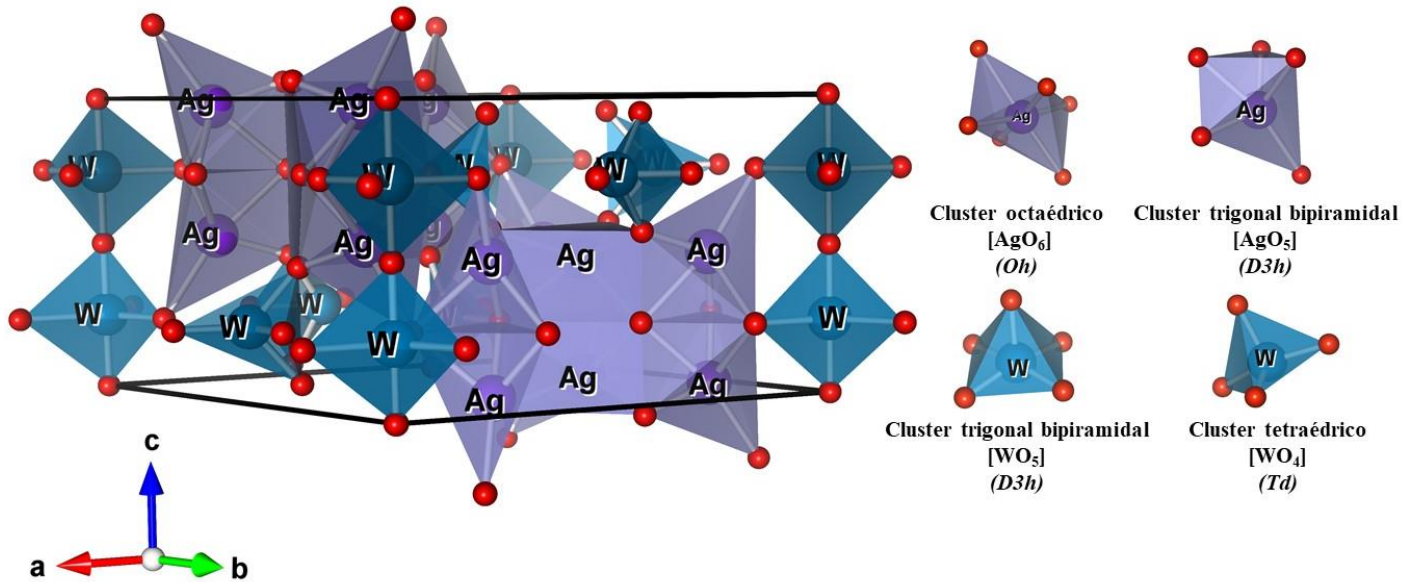
Figura 10. Representação da célula unitária e *clusters* do α - Ag_2WO_4



Até a publicação recente de Alvarez-Roca *et al.* (2021), a fase γ - Ag_2WO_4 (Figura 12) era dificilmente explorada por conta de metodologias sintéticas inapropriadas, nas quais o produto final apresentava mais de uma fase composicional, além de ser facilmente convertido

para a fase α ao perturbar o equilíbrio seja pela variação de pH, temperatura, pressão ou utilização de surfactantes (ANDRADE NETO *et al.*, 2020; VAN DEN BERG; JUFFERMANS, 1982).

Figura 11. Representação da célula unitária e clusters do β - Ag_2WO_4

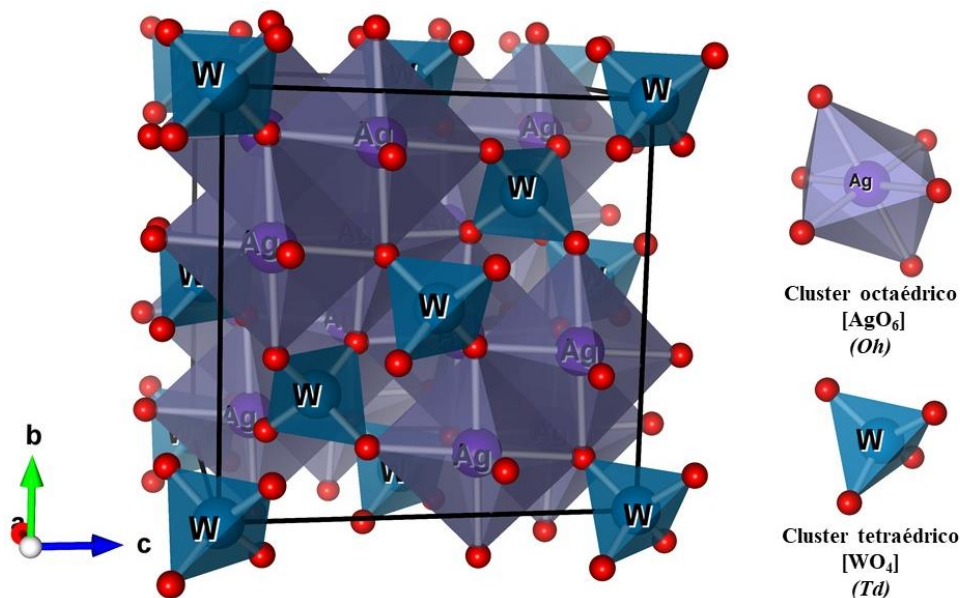


A fase pura do γ - Ag_2WO_4 foi obtida pela primeira vez por Roca *et al.* (2017), onde, investigaram a obtenção do referido composto *spinel* pelo método de precipitação química à baixas temperaturas (0-5 °C) em conjunto com estudos teóricos de superfície baseados no modelo de construção de Wulff. Os resultados revelaram a presença das facetas (100), (110) e (111) nos cristais com menor energia superficial e a formação dos cristais de γ - Ag_2WO_4 ocorrendo principalmente pelos *clusters* tetraédricos [WO₄] distorcidos. Podemos observar pela Figura 12, a estrutura cúbica do γ - Ag_2WO_4 formada apenas por *clusters* octaédricos distorcidos de prata (Ag₁) do tipo [AgO₆] e tetraédricos de tungstênio (W₁) do tipo [WO₄] de simetria *O_h* e *T_d*, respectivamente (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; ROCA *et al.*, 2017).

Em concordância com o demonstrado por Gentili *et al.* (2019), o arranjo cristalino pode determinar as características de um material, porém, o polimorfismo também possui influência direta em sua funcionalidade e por consequência, em suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, diferenciando-os como isolante ou condutor, ferromagnético ou diamagnético, fluorescente ou não fluorescente e assim por diante. E posteriormente comprovado pela contribuição de Alvarez-Roca *et al.* (2021), no qual estabelecem um método simples e seletivo de síntese (apenas nas razões equimolares) dos polimorfos de Ag_2WO_4 sem a necessidade de surfactantes. Complementarmente, tendo em vista a ampla possibilidade de utilizações práticas

desses materiais, essa espécie de trabalho fornece informações críticas e fundamentais no entendimento da relação estrutura-propriedade dessa classe ainda inexplorada de compostos.

Figura 12. Representação da célula unitária e *clusters* do γ - Ag_2WO_4



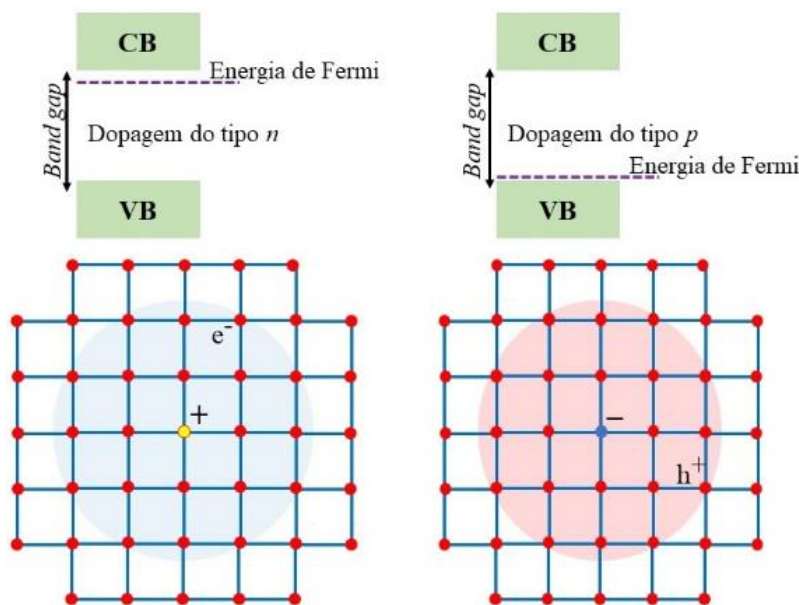
3.7 Dopagem de óxidos semicondutores

O processo de dopagem em óxidos semicondutores significa a inserção de impurezas e/ou defeitos no retículo cristalino do material. Portanto, a dopagem é um dos métodos mais comumente explorados tanto no aprimoramento da performance fotoelétrica quanto na obtenção de propriedades incomuns e inesperadas, bem como na redução ou mitigação de efeitos indesejados presentes no semicondutor puro. Nos últimos anos, várias modificações estruturais já foram realizadas em semicondutores, seja pela construção de sistemas de heterojunção, adição de cocatalisadores ou dopagem elementar (WANG *et al.*, 2022).

A Figura 13 ilustra a estrutura de bandas genérica para condutores do tipo *p* e *n* relacionadas a estrutura cristalina. Podemos observar para a dopagem do tipo *n* (semicondutor rico em elétrons e deficiente em buracos) os elétrons carregados negativamente na estrutura - rotulados como transportadores de carga majoritários - podem se mover livremente e o nível de energia de Fermi bem próximo da banda de condução, ou seja, a diferença entre o nível do doador de elétrons e a banda de condução é menor do que o próprio *band gap*, portanto, é relativamente fácil para os elétrons migrarem para a banda de condução deixando cargas fixas

positivas. Inversamente, para os dopados do tipo *p* (rico em buracos e deficiente em elétrons) o nível de energia está próximo da banda de valência, nesse caso, os elétrons são os transportadores minoritários enquanto os buracos carregados positivamente são os majoritários (SANAKOUSAR *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022).

Figura 13. Estrutura cristalina genérica e diagramas de energia para dopantes do tipo *p* e *n*.



Geralmente, fotocatalisadores em sua forma pura apresentam características suprimidas de absorção da luz na região visível do espectro eletromagnético, bem como, a elevada taxa de recombinação do par e^-/h^+ resulta em déficit fotocatalítico. Durante os estágios de síntese e aplicação dos fotocatalisadores, a dopagem com metais alcalinos, metais de transição ou ametais podem induzir a formação de um nível isolado de energia ou de subníveis intermediários de energia com excesso de transportadores de carga, deste modo, afetando a localização das bandas de energia dos fotocatalisadores ampliando sua faixa de absorção de radiação eletromagnética (LV *et al.*, 2020).

O mecanismo padrão da dopagem por um metal ou ametal inclui a hibridização dos orbitais do elemento dopante com os orbitais moleculares do semiconductor puro seguido do ajuste por compensação energética das bandas de valência e condução. Não obstante, os elementos dopantes podem agir como sítios capturadores dos pares e^-/h^+ fotogerados impossibilitando e/ou reduzindo a recombinação dos transportadores de cargas (BHAT *et al.*, 2021; TAHIR *et al.*, 2020).

Constata-se grande correlação entre as aplicações e performance do fotocatalisador por meio de 5 processos físico-químicos, sendo eles: *i*) absorção de luz; *ii*) separação de cargas; *iii*) migração de cargas; *iv*) recombinação de cargas e *v*) reações redox de superfície, os quais, por sua vez, determinam a eficiência de conversão de energia (LI; WU, 2015). Nesse sentido, α -Ag₂WO₄ surge como uma boa matriz dopante devido a sua elevada estabilidade química e física, propriedades ópticas, fotocatalíticas e tolerância a diferentes íons dopantes.

Há poucos estudos na literatura relacionados a dopagem do α -Ag₂WO₄, por exemplo, Pinnatti *et al.* (2015), sinterizaram α -Ag₂WO₄ dopados com íons európio (Eu³⁺) para investigar as modificações nas propriedades estruturais e luminescentes causadas pelo íon terra rara de maior raio atômico. Os autores reportaram estabilidade a longo alcance dos nanocristais de α -Ag_{2-3x}Eu_xWO₄ e a quantidade de Eu³⁺ utilizada foi suficiente para a criação de subníveis de energia dentro do *band gap* (a emissão azul é gradualmente extinta enquanto as linhas de emissão do Eu³⁺ são intensificadas). Contudo não houve modificação estrutural perceptível e as imagens de microscopia eletrônica revelaram os nanobastões hexagonais para todas os cristais.

Pereira *et al.* (2016), obtiveram sucesso ao sintetizar α -Ag₂WO₄ dopados com íons níquel (Ni²⁺) e reportam, conforme há o acréscimo do conteúdo de Ni²⁺ na matriz hospedeira, esta, é seguida de transformações morfológicas (de aglomerados hexagonais para bastões), eletrônicas e ópticas (emissão azul intensa em 554 nm para α -Ag_{1.99}Ni_{0.01}WO₄).

Pereira *et al.* (2017), sintetizaram α -Ag₂WO₄ dopados com íons zinco (Zn²⁺) e ressaltam a inserção dos íons Zn²⁺ como sendo capazes de promover reduções do tamanho médio dos cristais e modificações morfológicas (nanobastão hexagonal para similar a um rolo com face curvada), ópticas - causaram decréscimo no *band gap* (de 3,18 eV para 3,08 eV) - bem como, deslocamento da fotoluminescência dos cristais para o vermelho associados a níveis intermediários de energia entre as VB e CB.

Pinatti *et al.* (2019a), realizaram a síntese de nanobastões de α -Ag₂WO₄ codopados com íons lítio (Li⁺) e Eu³⁺ pelo método de coprecipitação química e destacam a eficiência do método de codopagem com íons Li⁺, os quais facilitam a incorporação dos íons Eu³⁺ na matriz dopante e suavizam as deformações estruturais permitindo uma maior e eficiente emissão vermelha dos íons Eu³⁺ e sugerem a coordenação do íons Eu³⁺ nos sítios de prata Ag₁ e Ag₂ (coordenados a 7 átomos de oxigênio).

Sob outra perspectiva, Li *et al.* (2017), realizaram a obtenção do compósito β -Ag₂WO₄/g-C₃N₄ (nitreto de carbono grafitico) e aplicaram na inibição da bactéria *Escherichia coli* via fotocatalise heterogênea irradiada por luz visível enaltecendo os fatores sinérgicos existentes na heteroestrutura, tais como: distribuição homogênea das partículas de β -Ag₂WO₄ na superfície do g-C₃N₄ e melhor separação e transporte de carga pelo par e⁻/ h⁺ fotogerados bem como recombinação de cargas livres reduzida com melhor taxa de inativação de 0,39 min⁻¹ para β -Ag₂WO₄(5%)/g-C₃N₄.

3.8 A síntese hidrotermal na obtenção de materiais

O reino mineral está repleto de estruturas fascinantes das mais variadas morfologias e estruturas como cadeias, lamelas, camadas, folhas ou fios. É de ubíquo conhecimento a origem hidrotérmica (minerais formados nos estágios posmagmáticos e metasomáticos na presença de água a elevadas condições de temperatura e pressão) de certas estruturas mineralógicas como fosfatos, sulfatos, boratos, carbonatos e muitos outros (GARTMAN; HEIN, 2018; LI; ZHOU, 2018; WANG; LI; LI, 2014; WHITE, 1974), contudo, esses minerais geralmente estão contaminados com impurezas (dopantes) existentes no meio geológico natural (LIN; PEI; LEI, 2017; POTRAFKE *et al.*, 2020).

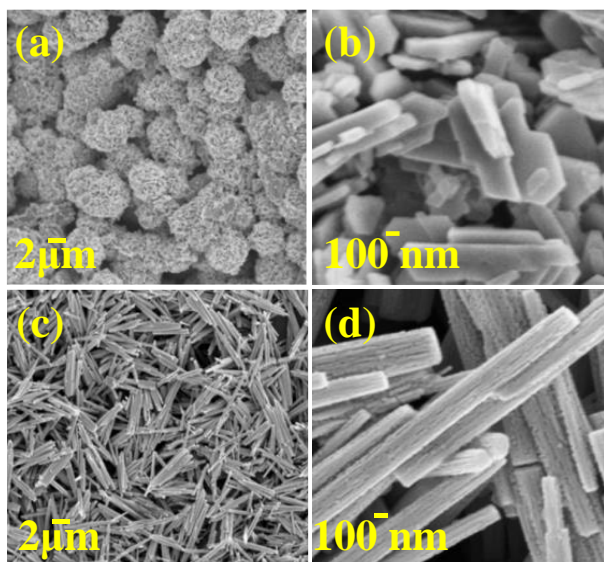
Os trabalhos iniciais envolvendo o método hidrotermal foram especificamente realizados tanto para entender o crescimento geológico dos minerais quanto para acesso a espécies comercialmente importantes como calcita (CaCO₃) e quartzo (α -SiO₂) (MCMILLEN; KOLIS, 2016). Karl Emil von Schafhäütl, foi o primeiro a relatar reações hidrotérmicas em laboratório em 1845 pela síntese de microcristais de α -SiO₂ (UNTERLASS, 2021) e em 1851, Henri Hureau de Sénarmont introduziu a síntese hidrotérmica em sua forma moderna para a ciência geológica, contudo, Sir. Roderick Impey Murchison fora o primeiro a utilizar o termo “*hidrotermal*” na metade do século XIX para descrever como a água à elevadas temperatura e pressão na crosta terrestre era capaz de formar vários tipos de rochas e minerais (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013).

O método hidrotermal nos permite uma aproximação reacional similar as condições *in natura* para a obtenção de materiais (SUVACI; ÖZEL, 2021) com o viés de elevado grau de pureza, cristalinidade, controle de morfologia e distribuição homogênea de tamanhos de partículas e baixo teor de agregação/aglomeração (BENEDEK *et al.*, 2017; SUVACI; ÖZEL,

2021). As condições de síntese hidrotermal variam de 100 a até aproximadamente 750 °C e pressões superiores a 100 kPa, tais condições de temperatura e ambientação química são responsáveis pela ampla e atrativa gama de estruturas e são exatamente as condições possíveis de mimetizar em laboratório (CAMPOS *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2020).

Como exemplo, a Figura 14 (a-d) exibe as imagens obtidas por microscopia eletrônica por emissão de campo de óxidos de tungstênio (WO₃) com diferentes morfologias obtidos pelo método hidrotermal a 200°C - de flores hierárquicas compostas de nanoplacas a nanotubos hexagonais (ZHANG *et al.*, 2021d).

Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de WO₃ obtidos por síntese hidrotermal



Fonte: (ZHANG *et al.*, 2021d), com modificações.

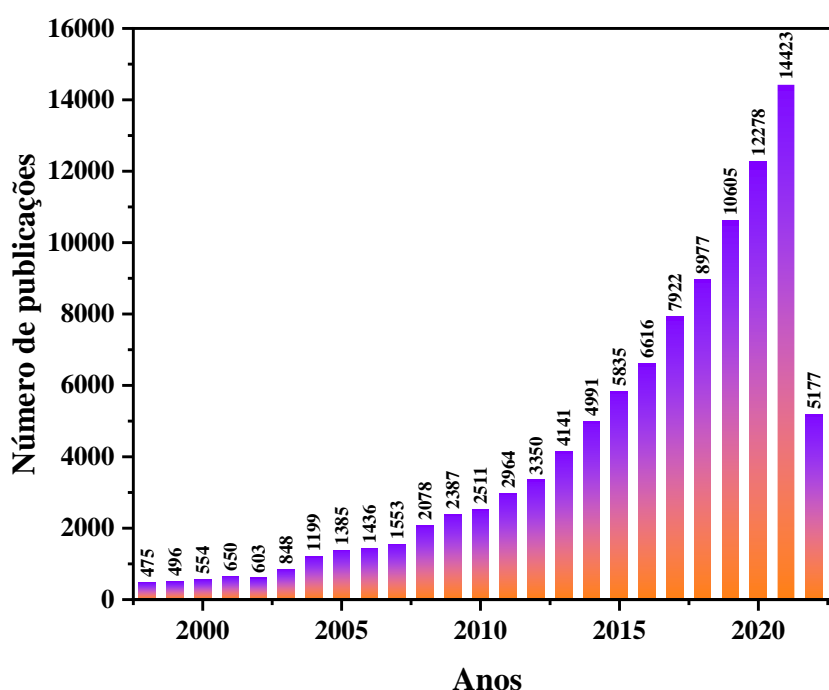
Além de permitir controlar as características dos materiais de acordo com a estequiometria, a síntese hidrotérmica oferece benefícios adicionais como obtenção rápida de produtos, controle de temperatura, processamento contínuo e escalonável e rotas de processamento brandas sem a utilização de solventes nocivos. Além de não serem necessárias etapas posteriores de calcinação e fresagem. Consequentemente, considerado um processo verde e energeticamente eficiente (ABDOULI *et al.*, 2022; SUVACI; ÖZEL, 2021; YUE *et al.*, 2022; ZHUANG *et al.*, 2022).

Durante as últimas décadas, a síntese hidrotermal tornou-se uma das metodologias essenciais e mais utilizadas na obtenção de materiais em forma de pó com propriedades únicas e características físicas moduláveis. A Figura 15 revela o número de publicações anuais, iniciando em 1998 até o presente momento (janeiro/2022) coletados da base de dados *Science*

direct utilizando os termos “*hydrothermal synthesis*” e refinando apenas para exibição de artigos de pesquisa “*research articles*”.

Como podemos notar, a evolução do número de publicações aconteceu gradativamente e ininterruptamente, nos anos 2000 havia cerca de 554 publicações, com aumento expressivo de 450% dez anos depois em 2010 com 2511 trabalhos. No último ano (2021) houve mais de 14.000 publicações e em janeiro de 2022 encontra-se com 5177 trabalhos já publicados. Qualificando-o, assim, como um método de extrema e crescente importância na atualidade.

Figura 15. Trabalhos publicados com o termo “*hydrothermal synthesis*” na base de dados *Science direct* nos anos de 1998 a 2022



Até a nossa publicação intitulada “*Ag_{2-x}Cu_xWO₄ Solid Solution: Structure, Morphology, Optical Properties, and Photocatalytic Performance in the Degradation of RhB under Blue Light-Emitting Device Irradiation*” estudos relacionados a obtenção, caracterização e aplicação de α -Ag₂WO₄ dopados com íons Cu²⁺ estavam ausentes na literatura. Logo, a presente dissertação de mestrado versa sobre a síntese, caracterização e aplicação das soluções sólidas α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($0 \leq x \leq 1$) na degradação do corante RhB.

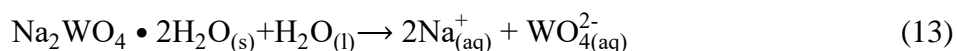
4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1 Síntese de α - $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$)

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados como recebidos sem purificação prévia. Os cristais de α - $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) foram sintetizados em triplicata pelo método hidrotermal convencional a 140°C . O procedimento experimental típico é descrito a seguir: 1 mmol de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich > 99%) e 2 mmol de nitrato de prata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich > 99%) foram dissolvidos separadamente em 50 mL de água destilada a temperatura ambiente e mantidos sob agitação magnética durante 3 min.

A solução contendo os íons tungstato (WO_4^{2-}) foi transferida para um copo de teflon e, então, adicionado gota a gota a solução contendo os íons prata (Ag^+), onde, imediatamente uma suspensão amarelada foi formada. Após a completa adição dos íons Ag^+ , a suspensão permaneceu sob agitação magnética por mais 10 min. Seguidamente, o sistema de autoclave hidrotermal foi selado e aquecido em estufa a 140°C durante 24 h. Posteriormente, resfriado a temperatura ambiente e o produto (precipitado de coloração bege) coletado em tubos falcon de 50 mL, centrifugado, e lavado várias vezes com água destilada, sendo a última lavagem com acetona P.A. em sequência de modo a remover quaisquer impurezas remanescentes (íons nitrato e sódio – NO_3^- e Na^+) no decorrer de 6 ciclos consecutivos de centrifugação de 10 min a 5.000 r.p.m.

Por fim, o produto foi seco em estufa durante 6 h a 60°C e após, macerado com pistilo e almofariz de ágata para obtenção de um pó fino e homogêneo. O preparo das amostras dopadas com íons Cu^{2+} seguem o mesmo procedimento, exceto pela adição apropriada da solução de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich > 99%) em concomitância com a solução de Ag^+ . As Equações (13-17) ilustram os procedimentos supracitados e a Figura 16, retrata as etapas desenvolvidas na obtenção dos cristais de α - $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) pelo método hidrotermal convencional.



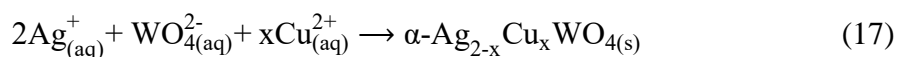
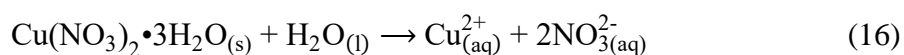
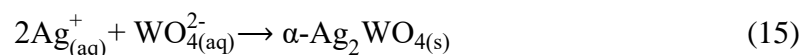
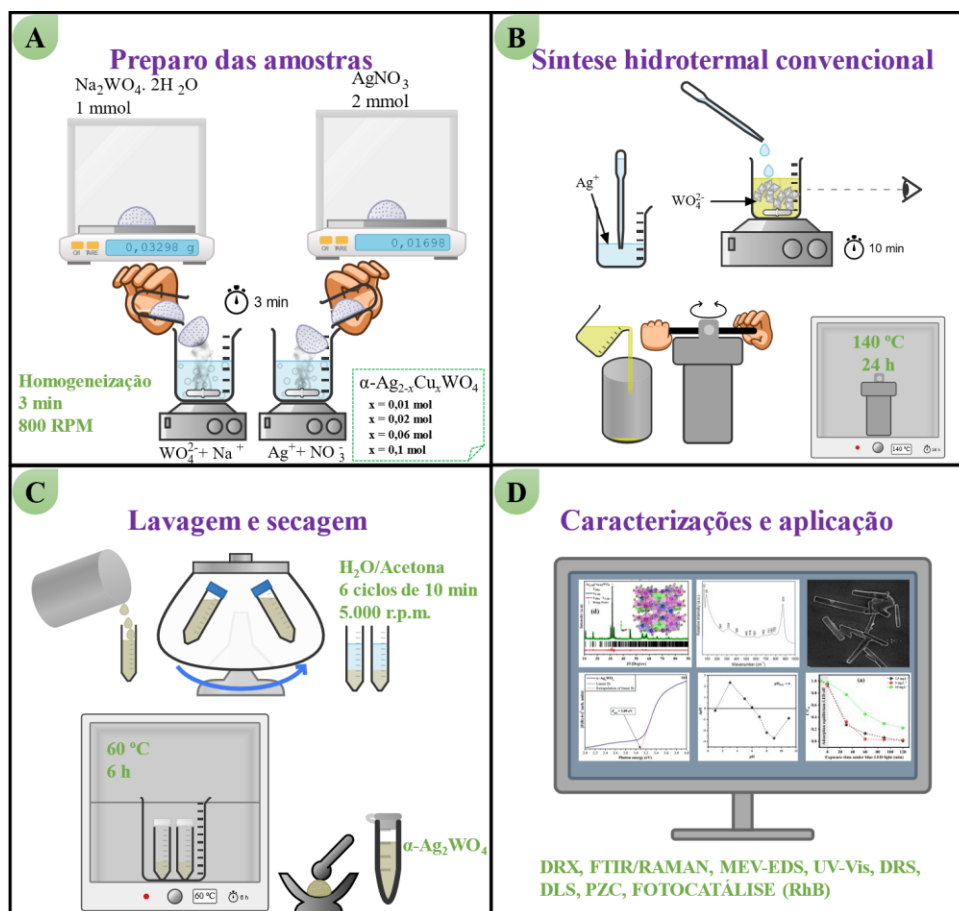


Figura 16. Representação das etapas de síntese empregadas



4.2 Caracterizações

4.2.1 Análise estrutural por Difração de raios X

A DRX de pó é uma técnica analítica versátil e não-destrutiva de caracterização microestrutural, sendo considerada uma das ferramentas excepcionais na elucidação detalhada da estrutura cristalográfica e composição química de vários materiais. Quando os raios X incidem sob a amostra em investigação, eles são dispersos de acordo com a Lei de Bragg –

relacionada ao espalhamento de ondas, a qual assume ocorrência de difração se os feixes monocromáticos incidentes estão em mesma fase (ocorrência de interferência construtiva). Entretanto, se os feixes não estiverem na mesma fase ocorrem interferências destrutivas sem o aparecimento de picos, ou seja, a difração apenas acontece quando o ângulo de incidência do feixe de raios X se iguala ao plano de reflexão (Equação 21), similar a refração da luz em um prisma, tendo em vista as orientações aleatórias e/ou preferenciais no material analisado (HOLDER; SCHAAK, 2019; OUTLINE, 2019; YADAV, 2021).

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (21)$$

onde, θ é o ângulo de incidência de raios X, n , λ e d correspondem a um número inteiro, comprimento de onda da radiação incidente e o espaço entre os planos atômicos. Dito isso, os difratogramas obtidos fornecem informações relevantes e complementares a outras técnicas espectroscópicas, tais como identificação e quantificação de fases cristalinas e amorfas, índice de cristalinidade, tamanho de cristalito, microdeformação, pureza e em alguns casos até a morfologia (GIANNINI *et al.*, 2020; HOLDER; SCHAAK, 2019).

Os materiais $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) foram caracterizados estruturalmente por DRX pelo método do pó em um difratômetro da Bruker, modelo D2Phaser operando com radiação de cobre ($Cu\alpha = 1,5606 \text{ \AA}$) no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) - Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI). A varredura foi realizada no intervalo 2θ de 5° a 100° , com velocidade de varredura, corrente e voltagem de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$, 10 mA e 30 kV, respectivamente.

4.2.1.1 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

O refinamento de Rietveld é uma metodologia multi-parametrizada de ajustes de curvas utilizadas para o refinamento dos resultados de DRX. O difratograma é totalmente analisado e calculado através de um algoritmo por meio de diversos parâmetros refináveis com o intuito de aprimorar e minimizar as diferenças entre o padrão de difração calculado (teórico) e o experimental pelo método dos mínimos quadrados. O refinamento de Rietveld apresenta inúmeras vantagens, tais como: análise quantitativa das fases, caracterização de dopagens, determinação do tamanho e volume da célula unitária, revela informações referentes a coordenadas atômicas e comprimentos de ligação, microdeformação da rede cristalina, dentre

outros. Em um refinamento típico, fatores individuais de escala, perfil, *background*, e parâmetros de rede são variados. Contudo, em casos favoráveis, as posições atômicas e os sítios ocupacionais tal qual orientação preferencial e erros sistemáticas podem ser investigados e atenuados com sucesso de modo a obter o modelo mais acurado da estrutura (ALDERTON, 2021; GONON, 2021; MISTURE, 2021; RUNČEVSKI; BROWN, 2021).

Para o refinamento estrutural dos tungstatos foi utilizado o software de domínio público *FullProf* – versão Janeiro/2021, o qual contempla as ferramentas do *FullProf suite toolbar*. Dentre os parâmetros refinados estruturalmente, vale destacar: fator de escala, *background* (com modelo de interpolação polinomial de grau 6), perfil de largura-meia altura (u , v e w), parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), fator de deformação anisotrópica, coordenadas atômicas (x , y e z), fatores ocupacionais (O_{cc}) e sítios atômicos (Wyckoff).

A função de ajuste dos perfis selecionada para o refinamento foi a pseudo-Voigt (SÁNCHEZ-BAJO; CUMBRERA, 1997) com assimetria descrita por Finger; Cox; Jephcoat, (1994) e anisotropia na largura meia altura pelo modelo de Stephens (STEPHENS, 1999). No decorrer do refinamento, a qualidade foi inspecionada pela diferença entre os picos de difrações experimentais (Y_{obs}) e teóricos (Y_{calc}) em conjunto com os índices estatísticos R (R_p , R_{wp} , χ^2) de confiabilidade.

O tamanho médio de cristalito (D_{hkl}) e as microdeformações (ϵ) na rede cristalina foram estimados a partir dos padrões de DRX coletados de todas as amostras com o auxílio das equações de Scherrer (22) e Williamson-Hall (25) pelo modelo de deformação uniforme (UDM), o qual considera deformação uniforme em todas as direções cristalográficas.

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_{Tot} \cos\theta} \quad (22)$$

onde, k e λ são constantes, sendo a primeira, fator adimensional da forma das partículas equivalente a 0,9 e a segunda, comprimento de onda da radiação utilizada pelo difratômetro ($CuK\alpha_1$) correspondente a 0,15406 nm. Já β_{Tot} , é a largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração e θ , ângulo de Bragg (SALEH, 2021).

Similarmente, o alargamento dos picos de DRX relacionados a microdeformação induzida pelas imperfeições e distorções cristalinas durante a obtenção dos materiais é dada por:

$$\beta_{Tot} = 4 \epsilon \operatorname{tg}\theta \quad (23)$$

onde, β_{Tot} , ε e $\text{tg}\theta$, são, respectivamente, FWHM, microdeformação e tangente de cada ângulo θ de difração. A partir das Equações 22 e 23 é possível confirmar que a largura dos picos a partir do tamanho de cristalito varia como $\frac{1}{\cos\theta}$, e a deformação, como tangente. Logo, assumindo as contribuições de tamanho de cristalito e deformação como independentes, a largura das linhas é simplesmente a soma das Equações 22 e 23, conforme apresentado na Equação 24.

$$\beta_{\text{Tot}} = \frac{k\lambda}{D_{(\text{hkl})}} + 4 \varepsilon \text{tg}\theta \quad (24)$$

Rearranjando a Equação 24, obtemos a equação de Williamson-Hall (25) considerando a natureza isotrópica dos cristais de acordo com o UDM.

$$\beta_{\text{Tot}} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D_{(\text{hkl})}} + 4 \varepsilon \text{sen}\theta \quad (25)$$

Desse modo, com o termo $(4 \text{sen}\theta)$ no eixo X e $(\beta_{\text{Tot}} \cos\theta)$ no eixo Y, obtemos os valores de microdeformação intrínseca pelo coeficiente angular da equação da reta, enquanto, o valor do intercepto fornece os valores do tamanho médio de cristalito dos cristais dos materiais sob investigação (NATH; SINGH; DAS, 2020).

4.2.3 Análises vibracionais por FTIR e Raman

As espectroscopias FTIR e Raman são ferramentas cruciais na elucidação da estrutura organizacional a curto alcance das ligações atômicas de tungstatos (SILVA *et al.*, 2020) e outros materiais relacionados (DE FOGGI *et al.*, 2020). Enquanto a FTIR depende da absorvância, transmitância ou reflectância da luz infravermelha, a Raman baseia-se em fenômenos inelásticos de dispersão, a qual incita vibrações moleculares através de uma fonte de luz monocromática provenientes da elucidação da impressão digital dos materiais, ou seja, a espectroscopia Raman depende de uma mudança na polarizabilidade das moléculas, fazendo medição da frequência relativa na qual a amostra dispersa radiação. Por outro lado, a FTIR depende de variações do momento de dipolo, medindo a frequência absoluta na qual uma amostra absorve radiação (SINGH; SINGH, 2022; WIERCIGROCH *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2021).

4.2.3.1 *Análise vibracional por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*

Os modos vibracionais ativos dos materiais foram avaliados através das análises de FTIR no modo transmitância em um espectrômetro compacto Cary 630 da Agilent com dispositivo de ATR (reflectância total atenuada). Os espectros foram coletados na faixa de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} . A cada ensaio, o cristal de diamante foi higienizado com álcool isopropílico PA seguida de leitura de fundo (*background*). Em todos os ensaios as amostras foram comprimidas pelo diamante de modo assegurar maior superfície de contato.

4.2.3.2 *Análise vibracional por espectroscopia de espalhamento Raman*

Os modos ativos dos materiais foram avaliados através das análises de micro Raman utilizando microscópio Alpha300RA da WITec com linha de laser de excitação a $\lambda = 532$ nm (verde) e 1,4 mW no Laboratório de Spintrônica e Nanomagnetismo da Universidade Federal de Viçosa. Os espectros foram coletados no intervalo de 85 a 1650 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4 – *Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível*

Os valores de band gap ópticos dos materiais foram obtidos em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600i, em modo de reflectância difusa, acoplado a uma esfera integradora para amostras sólidas no Laboratório de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí. Todos os espectros foram coletados no intervalo de 200 a 900 cm^{-1} a velocidade de varredura de 5 nm^{-1} . Antes de cada leitura, a correção da linha de base foi realizada utilizando sulfato de bário (BaSO_4 , Sigma-Aldrich, pureza > 99,9 %).

4.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura*

A microscopia eletrônica de varredura produz imagens morfológicas dos materiais por meio da varredura superficial com um feixe de elétrons de baixa energia (geralmente entre 1 e

30 keV), o feixe de elétrons incidente escaneia a superfície da amostra e os elétrons retroespalhados ou secundários são detectados (ALTAWELL, 2022; KHARE *et al.*, 2019) dando origem as microimagens.

A avaliação das morfologias e composições elementares semiquantitativas dos materiais (Ag, Cu, W e O) foram realizadas em um microscópio eletrônico da Tescan, modelo Vega3 em alto vácuo equipado com EDS no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Antes da aquisição das imagens, 5 mg de cada amostra foi dispersa em 2 mL de álcool isopropílico em tubos *eppendorf* e sonicados por 10 minutos a temperatura ambiente. Então, alíquotas de 0,5 mL foram depositadas sob os *stubs* de alumínio e secos em estufa a 60 °C durante 30 minutos sem a necessidade de eletrodeposição de ouro.

4.2.6 Análises de distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta por espalhamento de luz dinâmico

A avaliação da distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta dos materiais foram realizados no Zetasizer Nanosizer da Malvern, com faixa de medição de 0,3 nm a 10,0 microns e sensibilidade de 0,1 mg.mL⁻¹ no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas da Universidade Federal de Santa Catarina. Para tanto, as amostras foram preparadas por dispersão em água ultrapura na proporção 1:2 v/v e agitadas por ultrassom a temperatura ambiente durante 30 minutos.

4.2.7 Ensaios colorimétricos

Os ensaios de comparação colorimétrica dos materiais foram realizados em um espectrofotômetro Delta Vista 450G da DeltaColor. Todos os espectros foram coletados no intervalo de 400 a 700 nm, no Laboratório de Química da Central Analítica do Instituto Federal do Amazonas – Campus Manaus Centro. Antes da aquisição dos espectros, a calibração do espectrofotômetro foi realizada com padrões de cores BCRA II e o porta amostra foi higienizado a cada ensaio com álcool isopropílico PA.

4.2.8 Ponto de carga zero

O método adaptado do ponto de efeito salino nulo (MAHMOOD *et al.*, 2011) foi utilizado de modo a avaliar o PZC do material mais eficiente na fotodegradação das moléculas de RhB em comparação ao α -Ag₂WO₄. Para tanto, em uma série de 24 Erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 50 mL de soluções de NaCl a 0,1 mol.L⁻¹ e o pH ajustado para 3, 5, 6, 7, 8 e 11 com o auxílio de soluções de HCl e NaOH a 0,1 mol.L⁻¹. Posteriormente, 50 mg dos materiais foram adicionados a cada Erlenmeyer e deixados sob agitação constante durante 24 h a 100 r.p.m. em uma incubadora *shaker*, modelo Luca-223 da Lucadema. Após as 24 h, os materiais de cada suspensão foram coletados por centrifugação a 10.000 r.p.m. por 5 min e finalmente, foram medidos os valores de pH final (pH_{final}) de cada sobrenadante. O pH do PZC foi então obtido pelo gráfico de Δ pH (pH_{final} - pH_{inicial}) sobre pH (pH_{inicial}). Os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura ambiente.

4.2.9 Ensaios fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas dos materiais foram avaliadas através do processo de fotodegradação do RhB como indicador do processo oxidativo sob irradiação de LEDs azuis (em um reator fotocatalítico com 9 LEDs de 3 W) com comprimento de onda de 425 nm e densidade de 1,35 W.cm⁻².

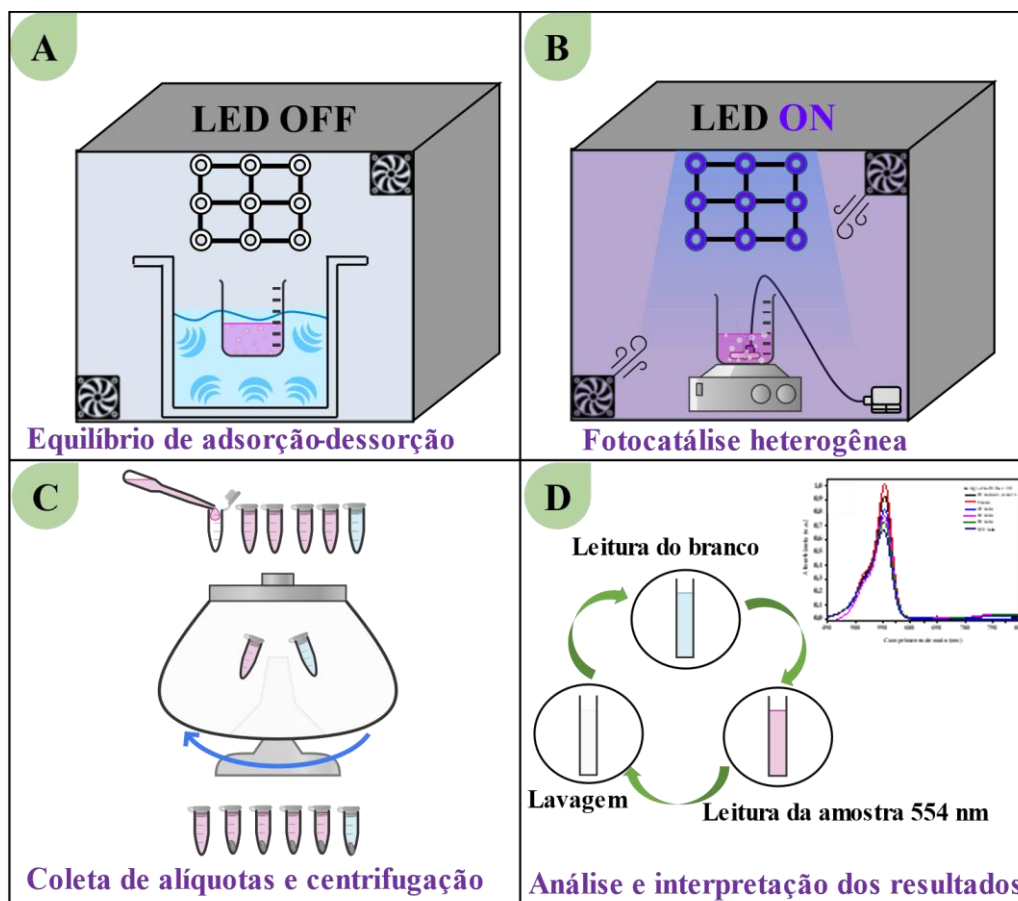
Os ensaios de fotodegradação na presença dos catalisadores foram conduzidos pela exposição de 50 mg de cada amostra em contato com 50 mL de uma solução aquosa de RhB a 5 mg.L⁻¹. Porém, previamente, as amostras foram dispersas em solução de RhB onde permaneceram sob agitação sonoquímica durante 10 min ininterruptos de modo a atingir o equilíbrio de dessorção-adsorção.

Para então, a suspensão ser irradiada durante 120 min, monitorando a descoloração da solução pelo desaparecimento característico do comprimento de onda de absorção máxima (554 nm) das moléculas de RhB coletando alíquotas de 2 mL em intervalos de 30 min, seguido de centrifugação a 10.000 r.p.m. durante 3 min para separação do sobrenadante do catalisador sólido e por fim, o sobrenadante foi transferido para uma cubeta de quartzo para a realização da leitura de absorbância por comprimento de onda em um espectrofotômetro UV-Vis modelo

1800 da Shimadzu pela varredura de 200 a 800 nm a uma velocidade de 50 nm.s⁻¹ de modo a avaliar quantitativamente a cinética de degradação.

Analogamente, os experimentos na ausência de fotocatalisador (fotólise) na fotodegradação da RhB foram realizados em condições semelhantes as descritas anteriormente. Na Figura 17 está exposto um esquema representativo das etapas envolvidas.

Figura 17. Esquema representativo das etapas realizadas nos ensaios fotocatalíticos



O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi aplicado na qualificação da cinética do processo fotocatalítico, o qual, pode ser descrito pela seguinte equação:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \quad (26)$$

Quando a concentração é baixa ($1 \gg KC$), a equação anterior pode ser simplificada para uma equação de pseudo-primeira ordem como segue:

$$r = \frac{dC}{dt} = kKC e \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kKt = k_{app}t \quad (27)$$

onde, r , K , C_0 , C e k são a taxa de reação, coeficiente de adsorção, concentração inicial e residual de RhB e, constante de taxa específica da fotocatalise, respectivamente. A eficiência fotocatalítica de degradação (PDE) foi estimada de acordo com a seguinte equação:

$$PDE (\%) = \left(\frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (28)$$

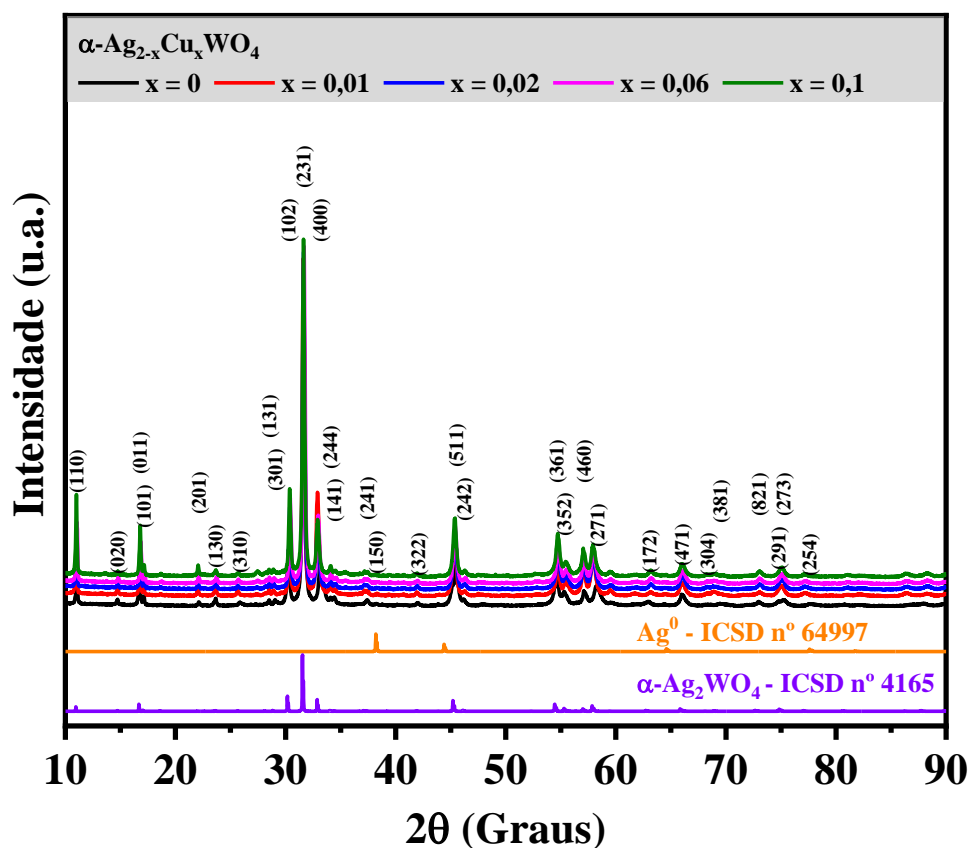
Com o fito de determinar as espécies reativas do oxigênio fotoproduzidas durante o processo de fotodegradação do RhB pelo par e^-/h^+ , alguns sequestradores radicalares foram utilizados, tais como: AO, BQ, TBA e EDTA, todos na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para capturar os h^+ , radicais $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OH$ e, e^- , respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X

A Figura 18 revela o padrão de DRX para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) sintetizados pelo método hidrotermal durante 24 h a 140°C . A indexação do padrão de difração confirma a presença da estrutura ortorrômbica em toda faixa composicional de inserção de íons Cu^{2+} com grupo espacial e simetria $Pn2n$ (34), C_{2v}^{10} (SKARSTAD, P. M.; GELLER, 1975), respectivamente. Adicionalmente, a periodicidade não é comprometida pela presença dos íons Cu^{2+} na matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Os cristais possuem picos de difração bem definidos e de alta intensidade, indicando um elevado grau de pureza e cristalinidade, ou seja, todos os cristais precipitados estão estruturalmente ordenados a longo alcance (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; GOUVEIA *et al.*, 2014).

Figura 18. Padrões de DRX para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em comparação com as posições e intensidades dos picos dos cartões ICSD n.º. 64997 e 4165.

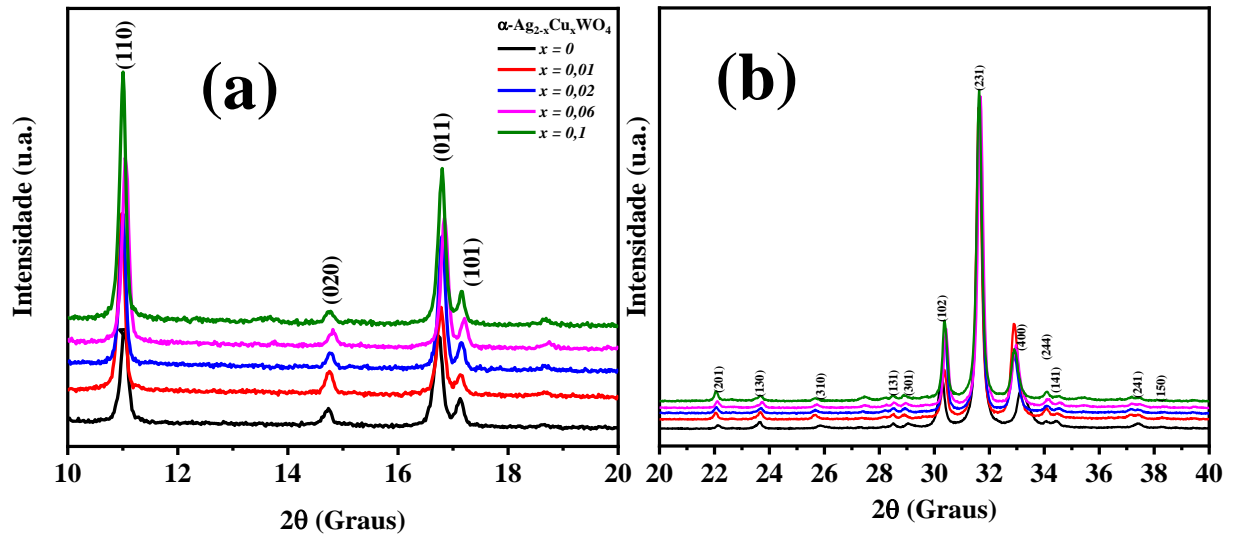


De acordo com a Figura 18, há vários picos de alta intensidade em valores de ângulos 2θ 11,0°, 14,7°, 16,7°, 30,2°, 31,6°, 33,1°, 45,4°, 54,6°, 55,2°, 57,1° e 58,2°, os quais, podem ser indexados nos planos cristalográficos (110), (020), (011), (102), (231), (400), (511), (361), (352), (460) e (271), respectivamente (ROCA *et al.*, 2015a; XU *et al.*, 2015a). Não há evidências conspícuas de fases secundárias conforme há o incremento de íons Cu^{2+} tão pouco picos referentes a prata metálica (ICSD nº 64997), ao tungstato de cobre (CuWO_4), cobre metálico (Cu), óxido de cobre (CuO) ou um dos polimorfos ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) na rede do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, as quais, indicariam por exemplo, comprometimento da estrutura cristalina, em concordância com a ficha cristalográfica ICSD nº. 4165 e literatura (LONGO *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2017) comprovando a eficiência do método empregado no presente trabalho e elevada pureza dos materiais.

A ampliação da Figura 19 em (a) e (b) revela pequenas distorções conforme há o incremento da concentração de íons Cu^{2+} na matriz. Os planos cristalográficos (011), (102) e (244) das soluções sólidas deslocam-se para valores maiores em 2θ 16,7°, 30,2° e 34,03° e para menores valores nos planos (110), (201), (310), (102), (231), (400) e (244) em 2θ 11,0°, 22,07°, 25,8°, 30,2°, 31,6°, 33,1° e 34,08°, respectivamente, em comparação com o material puro. Causados principalmente pela formação de defeitos induzidos pelo relaxamento estrutural dos átomos de Cu em sítios distintos de ocupação das pratas, confirmando assim a substituição dos átomos de Ag por átomos de Cu e formação da solução sólida na célula unitária $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (PEREIRA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

O íon Cu^{2+} apresenta raio iônico (0,073 nm) 1,57 vezes menor em comparação ao raio iônico do íon Ag^+ (0,115 nm), portanto, os átomos de Cu são facilmente incorporados na rede provocando distorções estruturais (variações das distâncias interplanares, acréscimo ou decréscimo do volume da célula unitária e tamanho de cristalito), e morfológicas. É importante salientar que $x = 0,1$ mol não é o teor máximo dopante de íons Cu^{2+} para essa solução sólida, conforme apresentado na Figura 18, observamos que a rede cristalina se mantém e absteve-se de formação de outras fases e/ou impurezas, sugerindo novas perspectivas e aplicações a serem realizadas em trabalhos futuros.

Figura 19. Ampliação das regiões 2θ de 10° a 20° em (a) e 20° a 40° em (b)



5.1.2 Refinamento de Rietveld

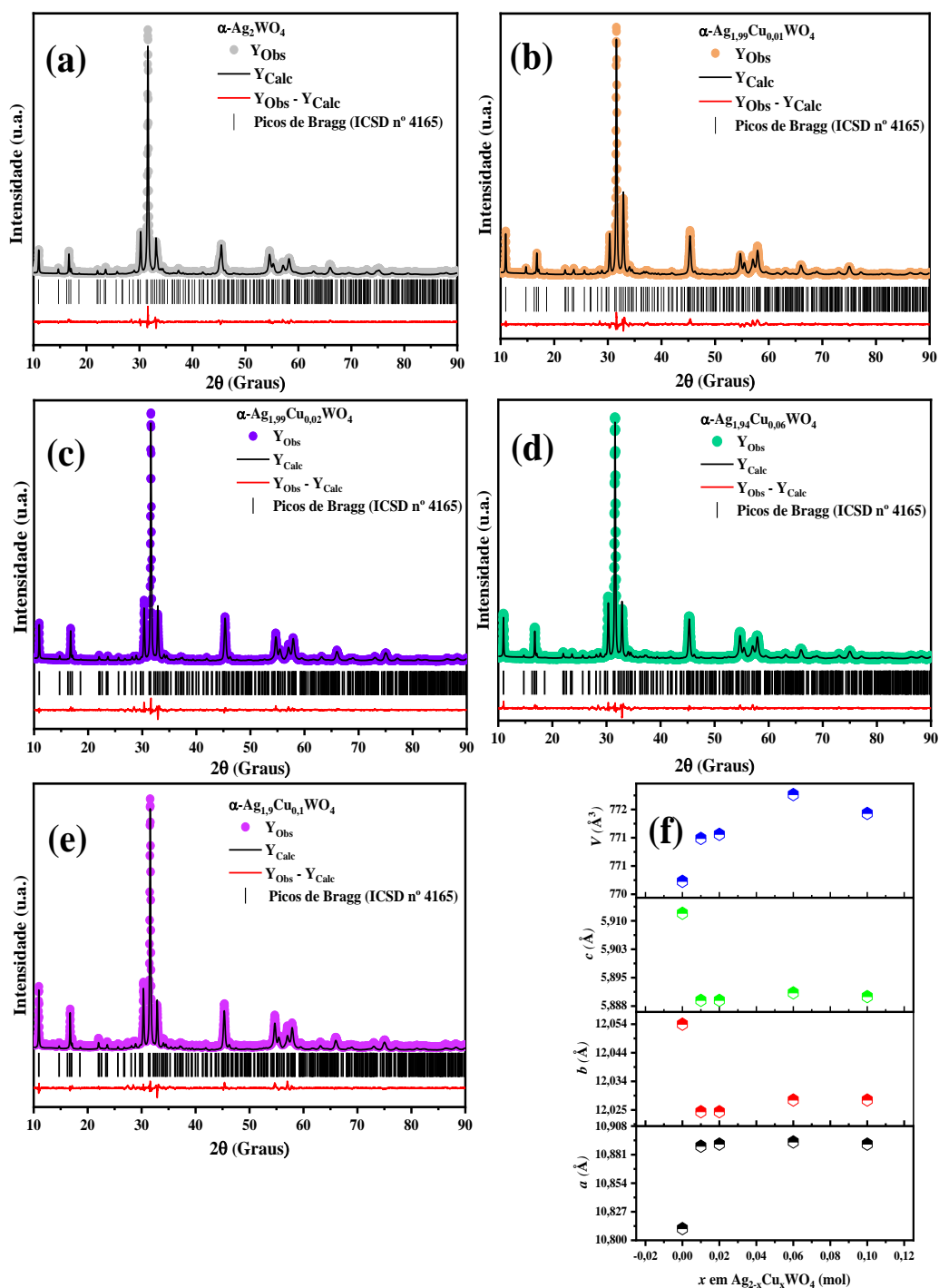
Com o fito de confirmar a natureza ortorrômbica e entender as diferenças causadas pela substituição de íons Ag^+ por íons Cu^{2+} na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969; RUNČEVSKI; BROWN, 2021) foi aplicado indexando-se o CIF do cartão ICSD n°. 4165 com a função de perfil Pseudo-Voigt, como mencionado anteriormente. Os parâmetros refinados foram, fator de escala, *background*, constante de rede, perfil de meia largura (u , v , w), parâmetros de rede (a , b , c), fatores e sítios (Wyckoff) de ocupação. Geralmente, os valores de R (R_p , R_{wp} , R_{Brag} , χ^2) revelam a qualidade e a confiabilidade do refinamento.

A Figura 20 (a-e) retrata os refinamentos de Rietveld de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol), onde é possível confirmar cristais monofásicos com a substituição de íons Ag^+ por íons Cu^{2+} em todas as amostras conforme suspeitado anteriormente, corroborando com os dados teóricos (Y_{obs}) e experimentais (Y_{calc}) exibidos na linha residual ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$) em vermelho dos difratogramas. Os valores estatísticos de R listados na Tabela 8 revelam desvios tênues e são qualificados como aceitáveis.

Como podemos observar pela Figura 20 em (f) e na Tabela 8, conforme há o acréscimo na concentração de íons Cu^{2+} até $0,06$ mol na composição de $\alpha\text{-Ag}_{1,94}\text{Cu}_{0,06}\text{WO}_4$, há também acréscimo no volume da célula unitária de $770,504 \text{ \AA}^3$ para $772,009 \text{ \AA}^3$. Por outro lado, na

concentração de 0,1 mol, há um decréscimo de volume na célula unitária para $771,682 \text{ \AA}^3$ principalmente associado a formação e acomodação dos *clusters* octaédricos $[\text{CuO}_6]$ na matriz, corroborado pelo *plot* de Williamson-Hall na Figura 21 (a-b), no qual, o aclave positivo das curvas comprovam a expansão da rede cristalina pelo acréscimo do tamanho de cristalito (de 19,10 para 22,96 nm) procedida de atenuação das microdeformações com o incremento de cobre, similar as observações realizadas por (PINATTI *et al.*, 2019b).

Figura 20. Refinamentos de Rietveld dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (a – e) e parâmetros de rede em (f).



Concomitantemente, há um decréscimo nos parâmetros de rede b (de 12,0543 Å para 12,0288 Å) e c (de 5,9122 Å para 5,8904 Å) atrelados ao acréscimo no parâmetro de rede a (de 10,8114 Å para 10,8911 Å). Portanto, esses resultados sugerem a substituição dos átomos de Ag por átomos de Cu ao longo do eixo a , sobretudo, pela substituição dos *clusters* angulares [AgO₂] e tetraédricos [AgO₄] de Ag.

Dessa forma, a substituição é acompanhada de mudanças na estrutura original devido as deformações causadas pela inserção de um átomo com raio iônico menor, porém com maior densidade eletrônica, conseqüentemente, ampliando a força de ligação e encurtando o comprimento de ligação (efeito Jahn-Teller), causando maior perturbação nos *clusters*, contribuindo para as diferenças observadas tanto nos volumes da célula unitária quanto nos tamanhos de cristalito, adicionalmente, a compensação de cargas é capaz de criar vacâncias de oxigênio e defeitos (EPPSTEIN; CASPARY TOROKER, 2022; MURGIDA *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2018), isto é, influenciando diretamente as características (ópticas e eletrônicas) do material.

Essa sugestão é suportada pela investigação de Souza *et al.* (2017), da síntese de nanocristais de CuWO₄ resultando na estrutura triclínica do tipo *Wolframite*, na qual átomos de Cu estão coordenados a 6 átomos de O [CuO₆] na estrutura.

Figura 21. *Plot* de Willianson-Hall em (a) e relação da microdeformação com tamanho de cristalito das soluções sólidas em (b)

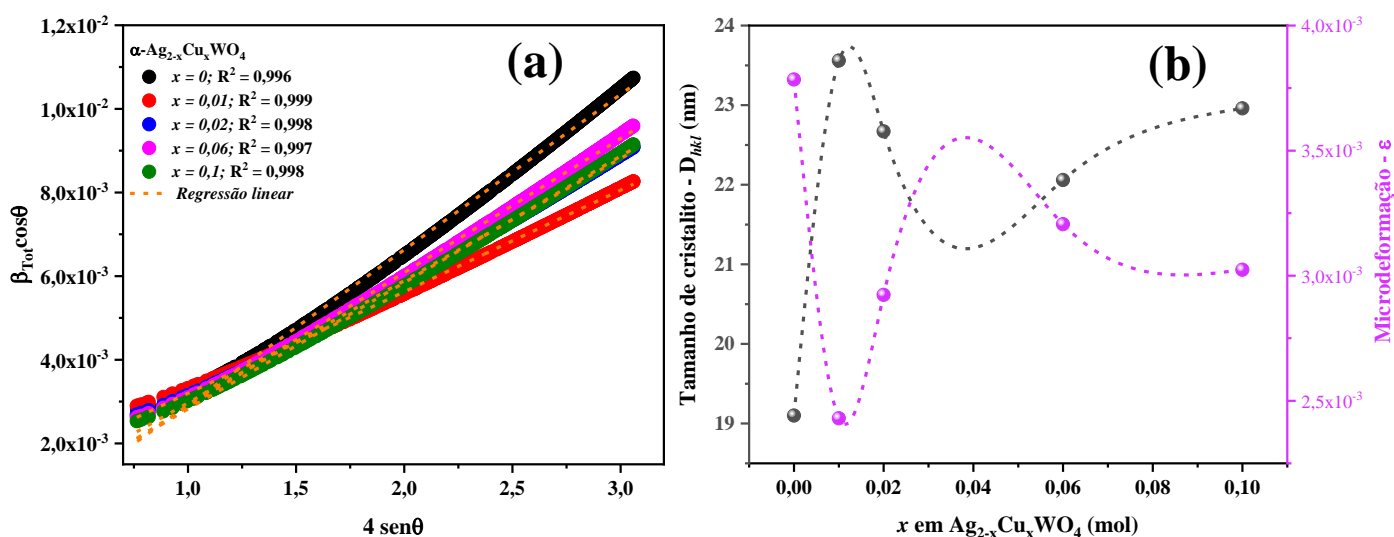


Tabela 8. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, parâmetros estatísticos após o refinamento, tamanho de cristalito para os cristais de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) e referências: ▲ = este trabalho; ◆ = (JACOMACI *et al.*, 2019b); ■ = (PINATTI *et al.*, 2019a)

Dados Cristalográficos	Amostras							
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	ICSD 4165		
Fórmula Química	Ag ₂ WO ₄	Ag _{1,99} Cu _{0,01} WO ₄	Ag _{1,98} Cu _{0,02} WO ₄	Ag _{1,94} Cu _{0,06} WO ₄	Ag _{1,9} Cu _{0,1} WO ₄	Ag ₂ WO ₄	Ag ₂ WO ₄	Ag ₂ WO ₄
Massa molar (g.mol ⁻¹)	463,5(7)	463,1(2)	462,6(7)	460,9(1)	459,1(3)	463,57	463,57	463,57
a (Å)	10,811(4)	10,889(7)	10,891(6)	10,893(9)	10,891(1)	10,892	10,8900	10,8799
b (Å)	12,054(3)	12,024(6)	12,024(1)	12,028(8)	12,028(8)	12,032	12,0300	12,0645
c (Å)	5,912(2)	5,889(9)	5,889(7)	5,891(4)	5,890(4)	5,9202	5,9200	5,8911
V (Å ³)	770,504(5)	771,249(5)	771,320(7)	772,009(2)	771,682(4)	775,560	775,5596	770,19
Z	8	8	8	8	8	8	8	8
GoF	1,584	1,871	1,654	1,806	1,769	-	-	-
χ ²	2,512	3,503	2,739	3,263	3,132	-	-	-
R _p (%)	9,70	11,7	11,18	11,6	12,5	-	-	-
R _{wp} (%)	10,9	13,1	13,3	13,2	13,7	-	-	-
R _{Bragg} (%)	2,30	4,08	3,23	3,16	3,87	-	-	-
\overline{D}_{hkl} (nm)	19,10	23,56	22,67	22,06	22,96	-	-	-
ε (x10 ⁻³)	3,78	2,43	2,92	3,21	3,02	-	-	-
Ref.	▲	▲	▲	▲	▲	-	◆	■

Os resultados do refinamento nas Tabelas 8, 9 e 10 mostram um resumo das posições atômicas e podemos observar que, mesmo uma pequena inserção de átomos de Cu (0,01 mol) é capaz de alterar todos os arranjos interatômicos da célula unitária, como já previsto, a maior variação encontra-se nos oxigênios. Para as soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01$ e $0,02$ mol), os átomos de cobre ocupam os sítios Ag_3 e Ag_6 correspondentes aos *clusters* octaédricos $[\text{AgO}_6]$ e angulares $[\text{AgO}_2]$, respectivamente.

Para a solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,06$ mol), a substituição acontece de modo semelhante às amostras anteriores bem como no sítio Ag_4 dos *clusters* $[\text{AgO}_4]$ tetraédricos. E por fim, para a solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,1$ mol) os sítios Ag_3 , Ag_4 e Ag_6 correspondentes aos *clusters* $[\text{AgO}_y]$ ($y = 6, 4$ e 2), octaédricos, tetraédricos e lineares são substituídos com exceção a substituição nos sítios Ag_1 , Ag_2 e Ag_5 correspondentes aos *clusters* $[\text{AgO}_y]$ deltaédricos e tetraédricos ($y = 7$ e 4).

Sustentando, desta forma, as variações dos comprimentos das ligações O–Ag–O, O–W–O e O–Cu–O, exibidos na Tabela 11 contemplados nos estudos de microdeformação. A Figura 22 exibe uma Representação dos possíveis sítios de substituição de átomos de Ag por Cu na célula unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ realizado após o refinamento estrutural e modeladas com o software de domínio público VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) versão 3 para Windows (MOMMA; IZUMI, 2011).

A Tabela 11 resume os resultados dos comprimentos de ligação dos *clusters* octaédricos, tetraédricos e angulares dos sítios Ag_2 , Ag_4 , Ag_6 , respectivamente e, octaédrico do sítio W_3 . Obtidos após o refinamento estrutural na ferramenta *BondStr* do *FullProf*. Na Tabela 11, podemos observar a influência da inserção dos átomos de Cu nos comprimentos de ligação, onde, no sítio Ag_2 há uma tendência decrescente do comprimento de ligação partindo de $3,01 \text{ \AA}$ no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ para $2,43 \text{ \AA}$ em $x = 0,1$ mol, devido ao *cluster* octaédrico Ag_2 estar coordenado aos 6 oxigênios vizinhos dos sítios Ag_3 , Ag_4 , Ag_5 e W_3 os quais sofrem distorções drásticas dos comprimentos de ligação quando submetidos a influência do Cu e estão relacionados a expansão e relaxação estrutural conforme descrito anteriormente.

Tabela 9. Posições atômicas das soluções sólidas α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$ mol)

α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄											
Atom	Wyckoff	Sítio	0			0,01			0,02		
			x	y	z	x	y	z	x	y	z
W1	4c	1	0,25870	0,0101(7)	0,4952(7)	0,2522(8)	0,00000	0,4912(2)	0,2547(5)	0,00000	0,5098(9)
W2	2b	..2	0,00000	0,8601(1)	0,50000	0,00000	0,84230	0,50000	0,00000	0,8455(5)	0,50000
W3	2b	..2	0,00000	0,15420	0,50000	0,00000	0,1562(9)	0,50000	0,00000	0,1491(6)	0,50000
Ag1	4c	1	0,7496(2)	0,1782(5)	0,9680(8)	0,7614(8)	0,1758(4)	0,9349(2)	0,76260	0,1766(8)	0,9607(9)
Ag2	4c	1	0,2319(4)	0,8344(5)	0,0010(3)	0,2443(2)	0,8237(6)	0,0201(6)	0,2404(5)	0,8267(1)	0,0100(4)
Ag3	2a	..2	0,00000	1,0052(8)	0,00000	0,00000	0,9713(7)	0,00000	0,00000	0,9733(6)	0,00000
Ag4	2a	..2	0,00000	0,6804(4)	0,00000	0,00000	0,6799(9)	0,00000	0,00000	0,6671(4)	0,00000
Ag5	2a	..2	0,00000	0,3312(9)	0,00000	0,00000	0,34680	0,00000	0,00000	0,3554(3)	0,00000
Ag6	2b	..2	0,00000	0,53530	0,50000	0,00000	0,5238(4)	0,50000	0,00000	0,5158(2)	0,50000
O1	4c	1	0,3016(1)	0,6445(5)	0,3086(7)	0,2493(7)	0,6714(1)	0,3431(4)	0,2676(9)	0,67930	0,3265(8)
O2	4c	1	0,4355(2)	0,3704(3)	0,2118(1)	0,5117(1)	0,44180	0,1942(8)	0,4140(1)	0,3824(8)	0,2052(6)
O3	4c	1	0,4619(1)	0,7689(4)	0,8183(5)	0,4424(3)	0,7306(9)	0,7822(4)	0,3803(4)	0,6987(2)	0,7371(3)
O4	4c	1	0,3601(4)	0,2743(2)	0,9068(1)	0,4671(4)	0,1869(1)	0,8168(8)	0,39790	0,2291(1)	0,8946(3)
O5	4c	1	0,1386(2)	0,4798(4)	0,1894(7)	0,2445(8)	0,5175(6)	0,1815(2)	0,2350(7)	0,5156(5)	0,1120(5)
O6	4c	1	0,36830	0,5908(5)	0,7807(4)	0,4477(3)	0,4610(1)	0,8226(4)	0,4468(2)	0,4730(4)	0,8398(1)
O7	4c	1	0,1187(8)	0,7111(7)	0,7627(6)	0,1736(8)	0,5756(4)	0,7813(1)	0,1672(5)	0,5900(3)	0,7865(3)
O8	4c	1	0,1773(6)	0,4486(8)	0,7633(7)	0,2598(4)	0,3124(6)	0,9134(6)	0,2393(2)	0,3115(6)	0,8952(1)
Cu1			-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu2			-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu3			-	-	-	-	0,9713(7)	-	-	0,9733(6)	-
Cu4			-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu5			-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu6			-	-	-	-	0,5238(4)	0,50000	-	0,5158(2)	0,50000

Tabela 10. Posições atômicas das soluções sólidas α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ (x = 0,06 e 0,1 mol)

Atom	Wyckoff	Sítio	α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄					
			0,06			0,1		
			x	y	z	x	y	z
W1	4c	1	0,25770	0,00000	0,5103(7)	0,2552(3)	0,00000	0,50950
W2	2b	..2	0,00000	0,8462(9)	0,50000	0,00000	0,8446(8)	0,50000
W3	2b	..2	0,00000	0,1478(3)	0,50000	0,00000	0,15150	0,50000
Ag1	4c	1	0,7636(6)	0,1754(6)	0,9584(3)	0,7661(9)	0,1780(8)	0,9646(1)
Ag2	4c	1	0,2429(7)	0,8247(3)	0,0062(3)	0,2380(4)	0,8226(6)	0,0115(8)
Ag3	2a	..2	0,00000	0,9722(4)	0,00000	0,00000	0,97530	0,00000
Ag4	2a	..2	0,00000	0,672(5)	0,00000	0,00000	0,6742(9)	0,00000
Ag5	2a	..2	0,00000	0,35900	0,00000	0,00000	0,3592(2)	0,00000
Ag6	2b	..2	0,00000	0,5140(2)	0,50000	0,00000	0,5121(1)	0,50000
O1	4c	1	0,2681(5)	0,6872(2)	0,3228(7)	0,2638(4)	0,6892(1)	0,3183(4)
O2	4c	1	0,4159(6)	0,3339(9)	0,2946(2)	0,4567(2)	0,2811(9)	0,3180(7)
O3	4c	1	0,3982(8)	0,7032(1)	0,7229(5)	0,3892(2)	0,7083(4)	0,7025(6)
O4	4c	1	0,3928(2)	0,2426(1)	0,9065(2)	0,37820	0,2464(9)	0,9012(4)
O5	4c	1	0,2337(3)	0,5185(9)	0,11550	0,2326(9)	0,5179(5)	0,1086(9)
O6	4c	1	0,4568(7)	0,4694(8)	0,8490(3)	0,4387(4)	0,4653(1)	0,8516(7)
O7	4c	1	0,17010	0,58920	0,7842(5)	0,1521(2)	0,5934(2)	0,7733(6)
O8	4c	1	0,27470	0,30730	0,9063(8)	0,2647(4)	0,3132(4)	0,8839(9)
Cu1			-	-	-	-	-	-
Cu2			-	-	-	0,2380(4)	0,8226(6)	0,0115(8)
Cu3			-	0,9722(4)	0,00000	-	0,97530	-
Cu4			0,7636(6)	0,1754(6)	0,9584(3)	0,7661(9)	0,1780(8)	0,9646(1)
Cu5			-	-	-	-	-	-
Cu6			-	0,5140(2)	0,50000	-	0,5121(1)	0,50000

Figura 22. Representação dos possíveis sítios de substituição de átomos de Ag por Cu na célula unitária do α -Ag₂WO₄ (a-e) e *clusters* de Ag, W e Cu em (f)

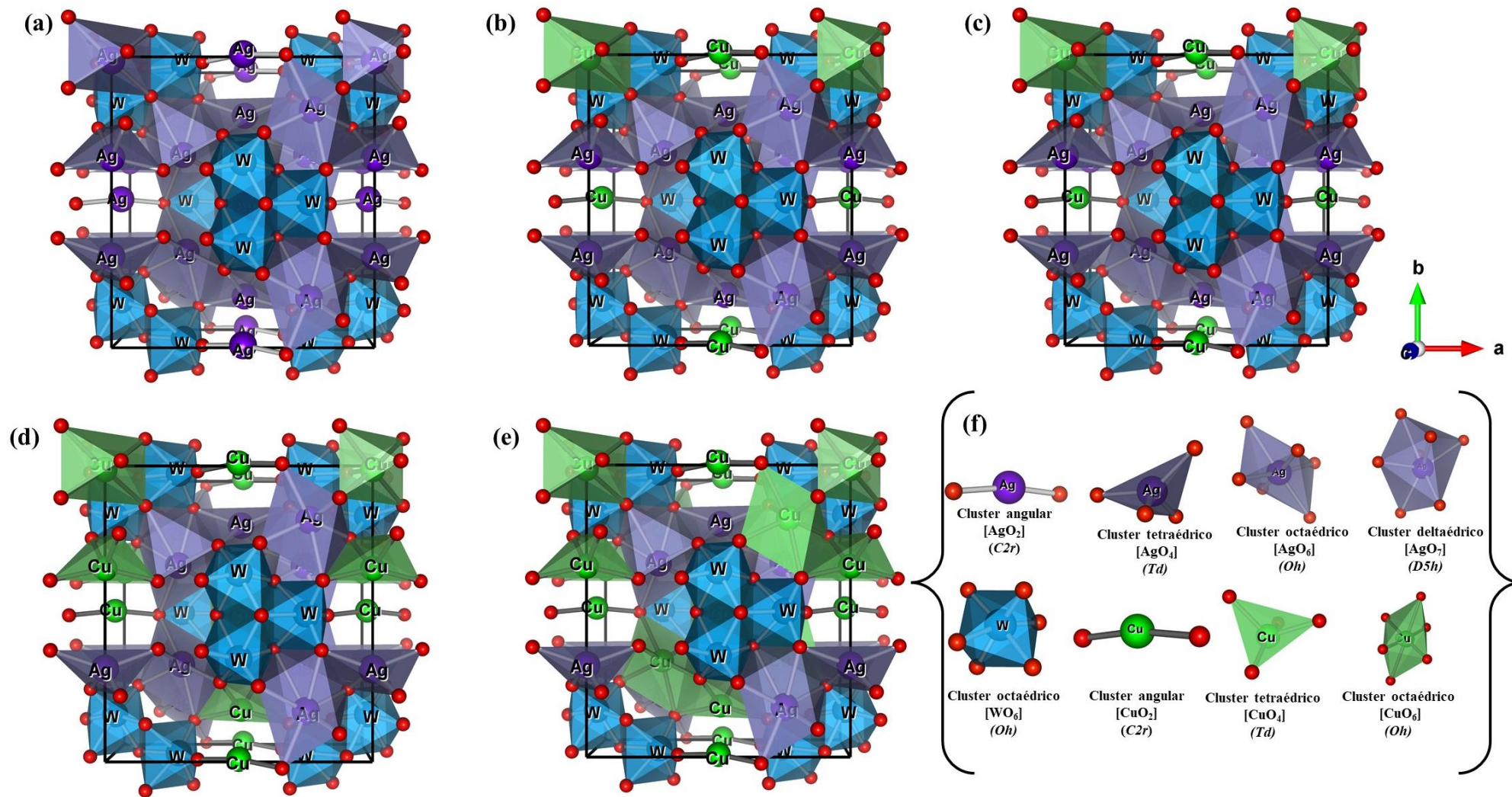


Tabela 11. Comprimento de ligação dos *clusters* do α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidas após o refinamento estrutural na ferramenta *BondStr*

Ag _{2-x} Cu _x WO ₄	Comprimento de ligação (Å)			
	Ag ₂ -O ₁	Ag ₄ -O ₄	Ag ₆ -O ₇	W ₃ -O ₃
$x = 0$	3,0191(9)	3,0580(7)	2,925(2)	1,7988(8)
$x = 0,01$	2,6415(6)	1,902(2)	2,5904(3)	1,6847(6)
$x = 0,02$	2,5894(7)	2,6821(5)	2,6386(4)	2,1096(6)
$x = 0,06$	2,5082(4)	2,7947(6)	2,6564(6)	2,0823(3)
$x = 0,1$	2,4332(7)	2,8460(4)	2,5088(2)	2,2344(6)

Resultados similares foram obtidos por Pereira *et al.* (2016), no qual os autores investigaram os efeitos da substituição química nas propriedades estruturais e ópticas de α -Ag₂WO₄ dopados com íons Ni²⁺, obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 140 °C durante 1 h com auxílio de estudos teóricos (cálculos de primeiros princípios). Os autores reportam a substituição favorável dos átomos de Ag por átomos de Ni, com distribuição entre os sítios Ag₂ e Ag₄ de 6,25%, com o sítio Ag₂ sendo 0,3 eV mais estável em comparação ao Ag₄, bem como modificações de coordenação (de 7 para 5), comprimento de ligação (de 1,89 Å a 1,99 Å) e geração de vacâncias quando um átomo de Ni substitui um átomo de Ag no sítio Ag₂. Por outro lado, a dopagem do Ni em outros sítios de Ag tende a ser mais dificultada, devido a uma diferença de energia de 1,3 eV comparado a posição Ag₂. A dopagem com íons Ni²⁺ favorece a formação de poliedros mais compactos e simétricos com distâncias de ligações Ni-O mais curtas em comparação as ligações Ag-O em seus sítios respectivos.

5.2 Estudos vibracionais

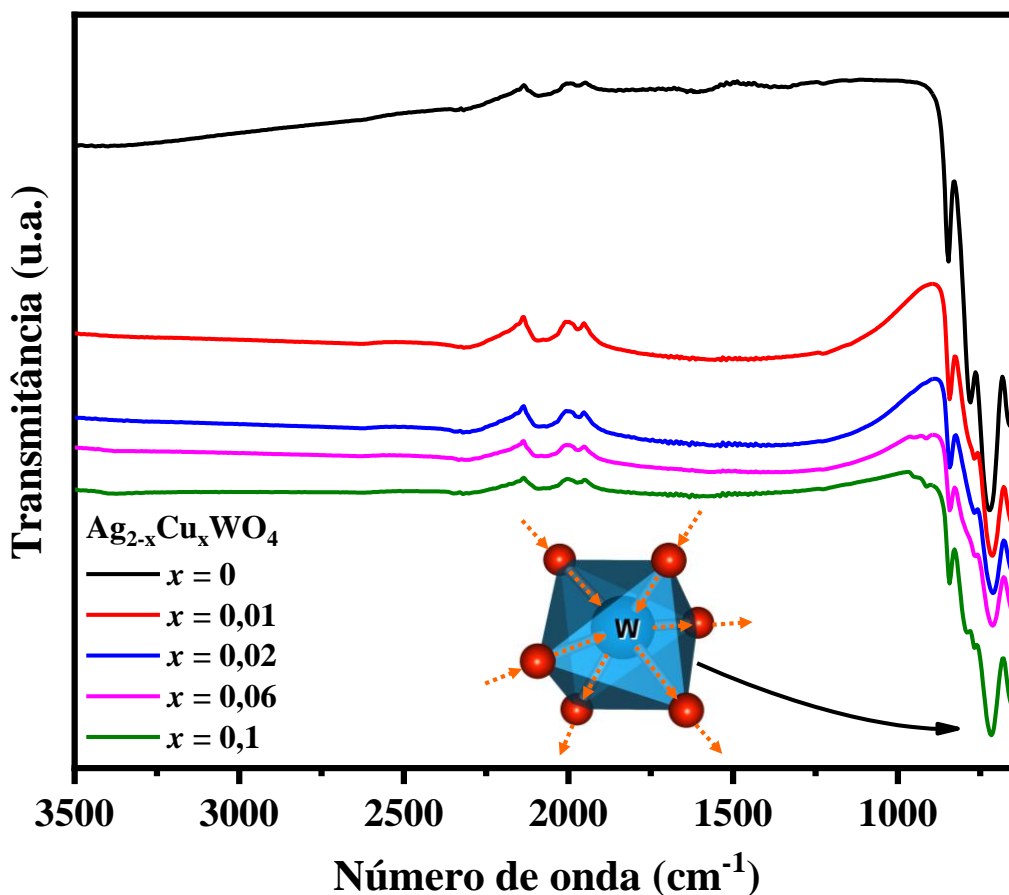
5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 23 exibe os espectros de FTIR experimentais para os materiais puros e dopados, obtidos no intervalo de 650 a 4000 cm⁻¹ (infravermelho médio). Devido ao processo de secagem a 60 °C, as amostras apresentam características da presença de umidade pela adsorção de moléculas de água na região de 1600 cm⁻¹ (vibrações fracas de O-H), 3400 cm⁻¹, bem como a banda em torno de 2000 cm⁻¹ referente ao CO₂ adsorvido pelo ambiente, também relatado em outros tungstatos (SEVERO *et al.*, 2016) e óxidos (PINATTI *et al.*, 2021; YANG; WÖLL, 2017).

Os picos intensos e acentuados presente em 659 cm^{-1} , 715 cm^{-1} , 782 cm^{-1} e 849 cm^{-1} para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são resultados das vibrações da ligação Ag–O–W, estiramento assimétrico da ligação O–W–O interno do *cluster* $[\text{WO}_6]$ e aos estiramentos antissimétrico das ligações O–W–O presente nos *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$, respectivamente. As vibrações brandas em torno de 1226 cm^{-1} podem ser atribuídas aos dobramentos da ligações O–H combinados com os átomos de Ag e Cu.

Em contrapartida, para as soluções sólidas, conforme há o acréscimo de íons Cu^{2+} , é possível notar o desaparecimento das vibrações em 659 cm^{-1} e 849 cm^{-1} e o surgimento de novas vibrações em 913 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 786 cm^{-1} e 752 cm^{-1} em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, resultado das vibrações das ligações Ag–O–W e Cu–O–W devido as distorções dos *clusters* $[\text{AgO}_y]\text{--}[\text{WO}_6]\text{--}[\text{CuO}_y]$ ($y = 2, 4, 6$ ou 7). Os espectros de FTIR comprovam a existência da estrutura ortorrômbica em todas as amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, em concordância com resultados recentes da literatura (LONGO *et al.*, 2013b; MACEDO *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2017; PINATTI *et al.*, 2015; SEVERO *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2020).

Figura 23. Espectros de FTIR das soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)



5.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

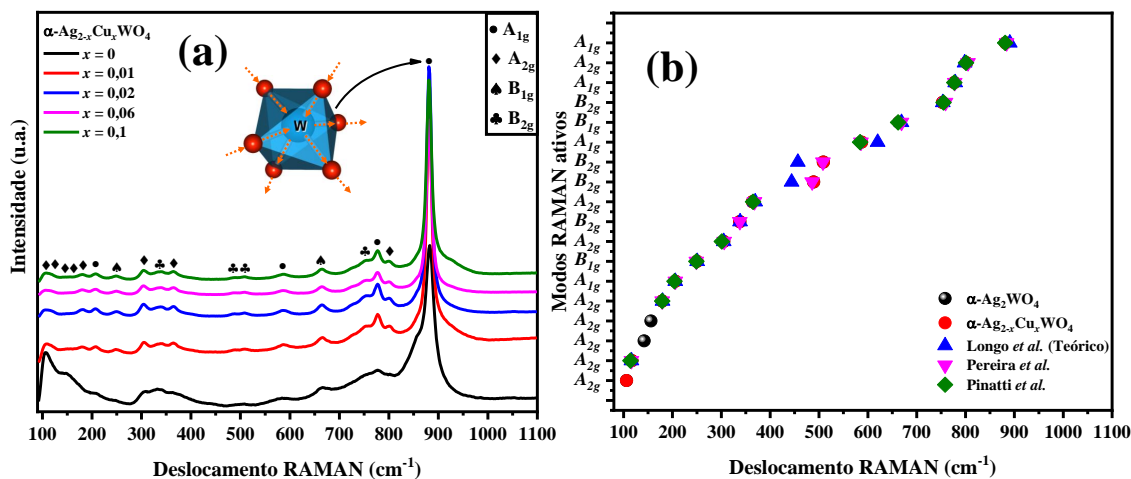
Na Figura 24 (a) encontram-se destacados os espectros de micro-Raman das amostras $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) e na Figura (b) e Tabela 12, os modos ativos Raman em comparação com os dados teóricos e experimentais reportados na literatura. Os modos vibracionais presentes no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ podem ser separados em externos e internos devido ao fraco acoplamento entre os grupos iônicos (WO_4^{2-}) e Ag^+ . Os modos externos estão relacionados as vibrações de Ag^+ enquanto os internos são associados às oscilações internas dos poliedros (WO_4^{2-}) (PINATTI *et al.*, 2015).

Baseado na literatura e na teoria de grupos, o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta 21 modos vibracionais ativos, característicos da estrutura ortorrômbica com 2 fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 2$), grupo espacial $Pn2n$ (34) e simetria C_{2v}^{10} , respectivamente. Entretanto, de acordo com Longo *et al.* (2014), 4 desses modos ativos (dois B_{1g} , um A_{2g} e um B_{2g}) geralmente apresentam baixas intensidades e não são detectados experimentalmente, contudo, podemos observar através da Figura 16 (a), 18 modos ativos no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e 16 modos ativos em $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)

O pico intenso e bem definido em 880 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico (A_{1g}) das ligações ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) dos *clusters* octaédricos [WO_6] distorcidos, conforme destacado internamente na Figura 24 (a) ao invés dos modos externos vibracionais dos *clusters* [AgO_y] ($y = 2, 4, 6$ ou 7) e outros modos de desdobramento das unidades de Ag-O-W . Também é possível observar um aumento de intensidade nesse pico, o qual é relacionado a substituição dos íons Ag^+ por íons Cu^{2+} , alterando a energia e o comprimento de ligação de [AgO_y] ($2, 4, 6$ ou 7), conforme observado nos estudos de DRX. Consequentemente, há no final, uma melhor resolução dos modos com o incremento dos íons Cu^{2+} .

Em 779 cm^{-1} (A_{1g}) e 805 cm^{-1} (A_{2g}) referentes ao estiramento assimétrico das ligações W-O dos *clusters* [WO_6], bem como estiramento simétrico dos grupos W-O-O-W em 666 cm^{-1} e 749 cm^{-1} . Picos de desdobramento e *waggin* dos grupos W-O-O-W no intervalo de 306 cm^{-1} a 510 cm^{-1} denotados pelos modos A_{2g} e B_{2g} ativos foram identificados (LONGO *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2017; PINATTI *et al.*, 2015, 2019b; SILVA *et al.*, 2020).

Figura 24. Espectros de deslocamento Raman de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em (a) e comparação entre as posições relativas teóricas e experimentais dos modos RAMAN ativos reportados na literatura em (b)



As vibrações dos íons Ag^+ são verificadas no intervalo de 60 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , onde os modos A_{2g} , A_{1g} e B_{1g} são principalmente associados a polarização da rede e estiramento das ligações Ag-O nos *clusters* $[\text{AgO}_y]$ (2, 4, 6 ou 7) e/ou a vibrações torcionais dos *clusters* $[\text{WO}_6]$. Contudo, podemos observar variações tanto nas intensidades dos modos quanto na resolução dos espectros das amostras dopadas causadas pela substituição dos átomos de Ag por átomos de Cu na estrutura (AYAPPAN *et al.*, 2021; PEREIRA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2020).

Apesar do incremento da concentração de íons Cu^{2+} não revelar desordem a longo alcance, através das análises de Raman é facilmente observável a organização estrutural favorecida a curto alcance pela inserção desse, possivelmente atribuída a vacâncias de oxigênio e outras compensações geradas na matriz dopante, as quais atenuam a tensão dos materiais causando relaxação cristalina e melhor resolução dos modos ativos. Sendo capaz de causar modificações vibracionais de estiramento, torção e desdobramento na estrutura a curto alcance.

O desaparecimento das duas bandas em 149 cm^{-1} e 157 cm^{-1} nas amostras dopadas está em concordância com as análises estruturais de DRX e Rietveld. As variações observáveis na Tabela 12 são advindas de fatores inerentes à experimentação científica, como temperatura, tempo e metodologia de síntese, as quais podem causar distorções das ligações Ag-O , além das provocadas pela inserção de íons Cu^{2+} (defeitos, vacâncias, efeito Jahn-Teller). Em consonância a esses resultados podemos afirmar a existência de um elevado grau de pureza e cristalinidade das soluções sólidas.

Tabela 12. Modos RAMAN (cm^{-1}) ativos para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em comparação com a literatura

Modos (cm^{-1})	$\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$					Literatura		
	$x = 0$	$x = 0,01$	$x = 0,02$	$x = 0,06$	$x = 0,1$	ϕ	Ψ	Θ
A_{2g}	106	106	106	106	106	-	-	-
A_{2g}	117	117	117	117	117	116.1	116	114
A_{2g}	142	-	-	-	-	-	-	-
A_{2g}	156	-	-	-	-	-	-	-
A_{2g}	179	179	179	179	179	179.6	179	179
A_{1g}	206	206	206	206	206	205.7	206	204
B_{1g}	250	250	250	250	250	250.6	249	249
A_{2g}	305	305	305	305	305	304.9	306	301
B_{2g}	338	338	338	338	338	338.4	338	-
A_{2g}	364	364	364	364	364	369.4	368	365
B_{2g}	489	489	489	489	489	443.9	486	-
B_{2g}	509	509	509	509	509	456.7	508	-
A_{1g}	587	587	587	587	587	620.0	586	584
B_{1g}	664	664	664	664	664	668.8	669	662
B_{2g}	753	753	753	753	753	753.5	759	755
A_{1g}	777	777	777	777	777	778.9	778	777
A_{2g}	802	802	802	802	802	798.2	805	801
A_{1g}	882	882	882	882	882	890.6	884	881

Legenda: ϕ (LONGO *et al.*, 2014); Ψ (PEREIRA *et al.*, 2017); Θ (PINATTI *et al.*, 2015)

Ayappan *et al.* (2021), obtiveram soluções sólidas semelhantes as propostas no presente trabalho $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09$ e $0,12$ mol) pelo método hidrotermal a 150°C durante 5 h, porém, dos 21 modos ativos, apenas 15 foram experimentalmente detectados resultando em 6 modos ausentes, sendo eles: A_{1g} , $2B_{1g}$, $3B_{2g}$, provavelmente associados ao maior tamanho de cristalito, tanto do material puro (26 nm) quanto do $x = 0,12$ mol (28 nm) e menor tempo de síntese, em comparação ao presente trabalho. Adicionalmente, no referido trabalho, também acontece maior resolução dos espectros e decréscimo da banda mais intensa em 881 cm^{-1} conforme há o incremento na concentração de íons Cu^{2+} .

Essas observações também estão em aquiescência com as investigações realizadas por Pereira *et al.* (2017) e Pinatti *et al.* (2015), nos quais retratam a obtenção de soluções sólidas do tipo $\text{Ag}_{2-x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$ e $\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$. Os pesquisadores observaram a redução da banda de maior intensidade centrada em aproximadamente 880 cm^{-1} pela diminuição dos comprimentos das ligações Zn–O–Ag e Eu–O–Ag, volume de célula unitária e a substituição dos átomos de

Ag por átomos de Zn e Eu fornecem melhores resoluções espectrais, com a detecção de 18 dos 21 modos presentes na estrutura do α -Ag₂WO₄.

5.3 Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível

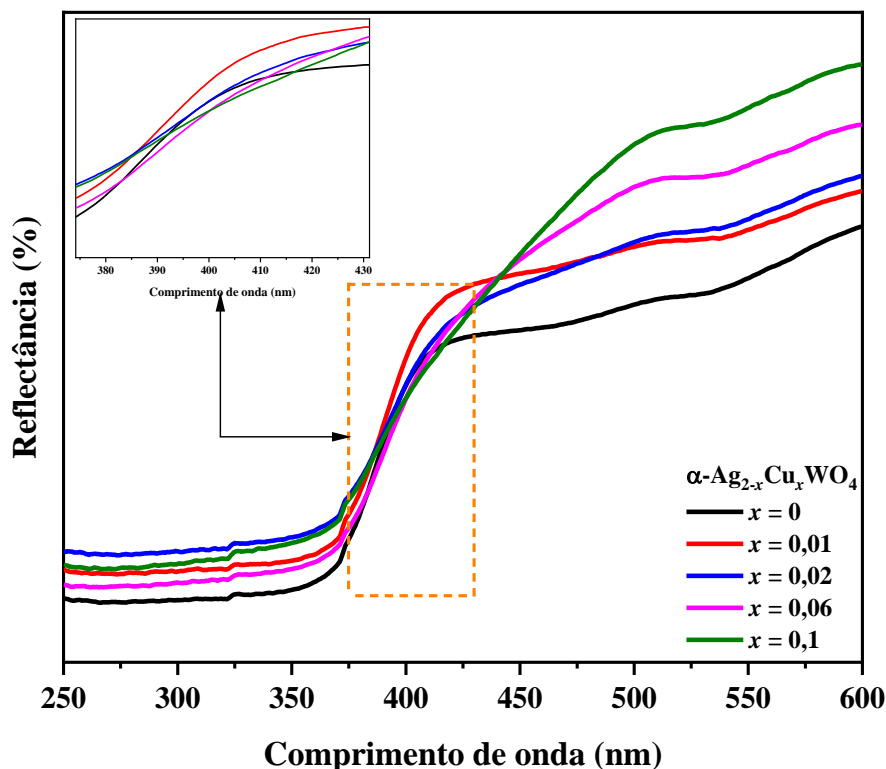
A partir das primeiras investigações sobre as propriedades eletrônicas e fotoluminescentes do α -Ag₂WO₄ influenciadas por diferentes metodologias de síntese (hidrotermal convencional, sonoquímico e coprecipitação) conduzidas por (CAVALCANTE *et al.*, 2012b), vários outros trabalhos surgiram e as opções de funcionalização e aprimoramento das propriedades ópticas desses materiais apresentam grande atrativo científico e industrial na área de optoeletrônicos (lasers, LEDs, etc.).

Por exemplo, no trabalho realizado por PINATTI *et al.*, 2019a, no qual, investigaram as propriedades fotoluminescentes de α -Ag₂WO₄ dopados com diferentes terras-raras (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) por coprecipitação química a 90 °C. Os pesquisadores ressaltam considerável cores distintas obtidas a partir de pequenas adições de íons dopantes na matriz ortorrômbica, oriundos das transições f-f dos íons dopantes. Diferentes tons de vermelho foram possíveis com os Pr, Sm e Eu, enquanto as emissões laranjas associadas ao Tb e o Dy possuem emissões no azul e amarelo – devido a contribuição da matriz dopante (WO₄²⁻) - sendo a resultante a cor violeta. Com um padrão de deslocamento do vermelho para o azul passando pelo branco.

A Figura 25 ilustra os espectros de reflectância difusa das amostras de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidas no intervalo de 250 nm a 800 nm. Através da Figura 25 é possível perceber a absorção íngreme típica de tungstatos com transições intrínsecas pertinentes ao *band gap* e não por níveis intermediários. Também nota-se, a banda de absorção óptica (λ_{ab}) para o α -Ag₂WO₄ na região de 420 nm. Além disso, para as demais soluções sólidas há um deslocamento para o vermelho resultando em absorções em uma ampla faixa do espectro eletromagnético na região do visível conforme há o incremento da concentração de íons Cu²⁺ até $x = 0,1$ mol, também reportado por (AYAPPAN *et al.*, 2021) e (PINATTI *et al.*, 2015). Esse aprimoramento de absorção pode ser explicado por exemplo, pelo efeito plasmônico de

partículas de Cu e/ou Ag na superfície do α -Ag₂WO₄ (WU *et al.*, 2020; XIN *et al.*, 2021) bem como diferentes níveis de distorção dos *clusters* [AgO_y]-[WO₆]-[CuO_y] ($x = 2, 4, 6$ ou 7).

Figura 25. Espectros de UV-Vis DRS de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)



Complementarmente, os resultados comprovam o intuito do presente trabalho – a obtenção de materiais mais propícios a serem utilizados na degradação de contaminantes na região visível do espectro eletromagnético com o deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de onda - acrescentando-se o fato das soluções sólidas claramente absorverem em uma ampla faixa de comprimento de onda do espectro (de 300 nm a 520 nm), essas absorções surgem a partir das transições eletrônicas entre a VB formada na hibridização dos orbitais Ag 4d, O 2p e a CB dos orbitais W 5d.

As estruturas eletrônicas das amostras α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄, as quais apresentam características importantes nos campo de optoeletrônica e fotocatalise heterogênea de semicondutores, como mencionadas anteriormente, foram avaliadas por meio dos cálculos das energias de *band gap* extraindo as informações dos espectros de UV-Vis DRS utilizando as relações das funções de Wood-Tauc e Kubelka & Munk-Aussig (CAVALCANTE *et al.*, 2012a; MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018; PINATTI *et al.*, 2015, 2021). Para tanto, os resultados de

UV-Vis DRS foram convertidos para a função de Kubelka-Munk para estimar com boa precisão dentro dos limites de suposição, os valores de E_{gap} , adotando-se a Equação (29):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (29)$$

onde, $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk ou reflectância absoluta da amostra. Como mencionado na seção experimental, utilizou-se BaSO_4 como padrão nas análises de reflectância por ser radiopaco ($R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{BaSO}_4}$), K e S são denominados coeficiente de absorção e de dispersão molar, respectivamente. O E_{gap} e o coeficiente de absorção α de óxidos semicondutores em uma estrutura de bandas paraboloídes são relacionados de acordo com a Equação (30):

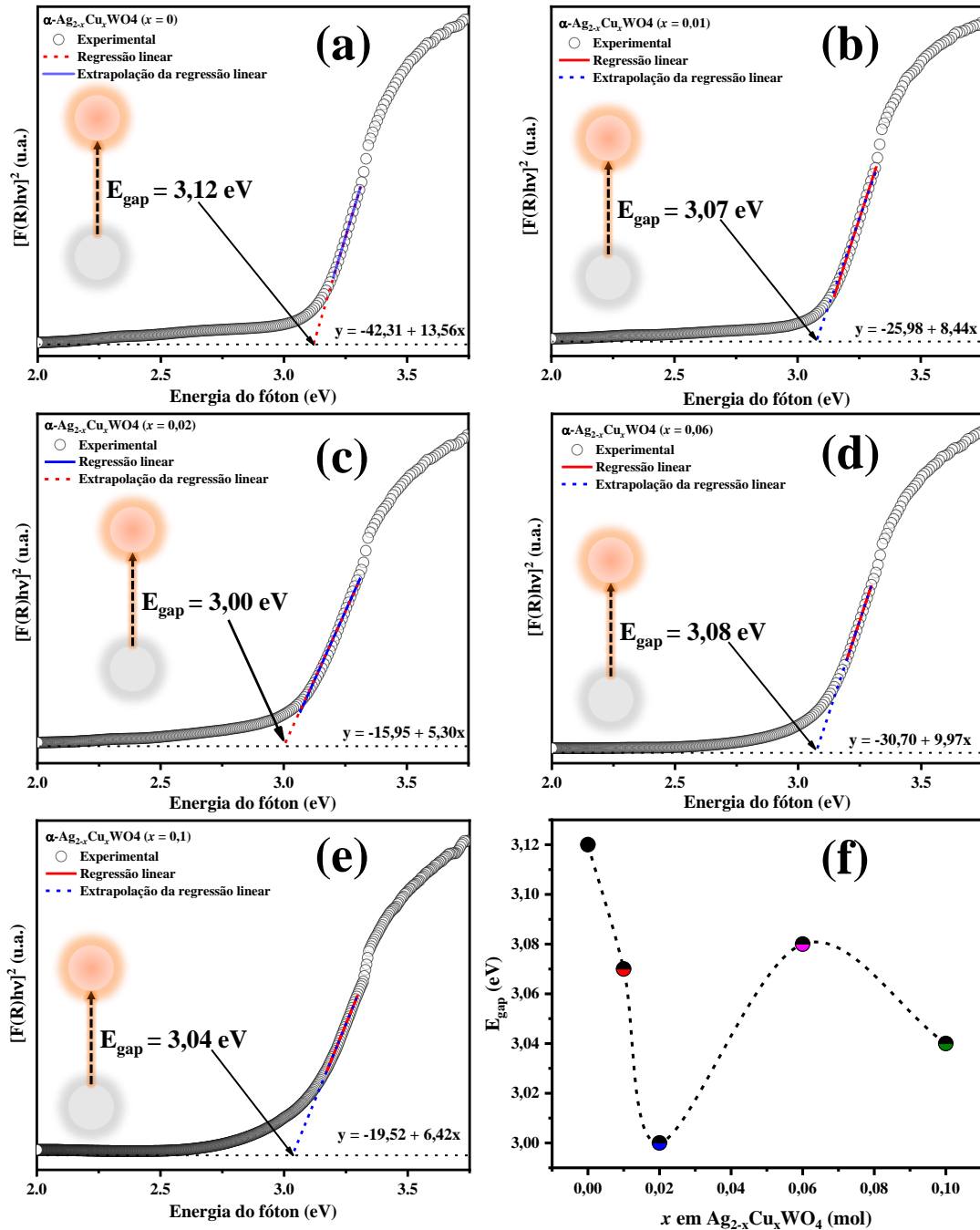
$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (30)$$

onde, α , $h\nu$, C_1 e n correspondem ao coeficiente de absorção linear do material, energia do fóton, constante de proporcionalidade e constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas ($n = 0,5; 2; 1,5$ e 3 para transições diretas e indiretas permitidas, diretas e indiretas proibidas, respectivamente). Em conformidade com KIM *et al.* (2010) e TANG; YE, (2005), o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta espectro de absorção governado por transições eletrônicas diretas permitidas entre as VB e CB.

Posteriormente, considerando o coeficiente de espalhamento S como constante, coeficiente de absorção equivalente a 2α , C_2 como nova constante de proporcionalidade e as Equações (29-30), obtemos a equação modificada de Kubelka-Munk (31), consecutivamente, obtendo-se $F(R_{\infty})$ a partir da Equação (29) e em seguida elaborando-se o gráfico de $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ versus $h\nu$ a extrapolação da curva no intercepto do eixo das abscissas ($h\nu$) resultará nos valores de E_{gap} dos materiais, conforme exibidos na Figura 26 (a-f).

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (31)$$

Figura 26. E_{gap} de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidos pela equação de Kubelka-Munk (a-e) e relação do E_{gap} com a inserção de cobre em (f).



O campo cristalino ao redor do átomo central influencia diretamente na degeneração e distribuição de elétrons da camada de valência dos orbitais, ou seja, quanto maior o campo cristalino, maior será o desdobramento dos orbitais e das larguras de bandas desse átomo central (HOUSE; HOUSE, 2016; MIESSLER, 2014). Especificamente para materiais contendo $[\text{WO}_6]$ octaédricos, as modificações do campo por meio de dopagens intencionais podem resultar em alterações das bandas dos orbitais W 5d e conseqüentemente alterando as posições da CB

formada em sua totalidade por orbitais W 5d (KIM *et al.*, 2010), conforme exposto no trabalho de (PINATTI *et al.*, 2019a). Além da CB, a VB também possui um papel fundamental, influenciando a atividade de um fotocatalisador.

Com os resultados da Figura 26 (a-f) podemos verificar o efeito da inserção de íons Cu^{2+} na matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O material $x = 0$ mol, apresenta E_{gap} de 3,12 eV, e para as soluções sólidas a diminuição mais expressiva de 0,12 eV é atribuída para $x = 0,02$ mol com E_{gap} de 3,00 eV. Por outro lado, para $x = 0,01$; 0,06 e 0,1 mol correspondem aos valores de 3,07 eV, 3,08 eV e 3,04 eV, respectivamente. Diversos fatores são responsáveis e estão associados a obtenção de valores diferentes de E_{gap} . A literatura reporta por exemplo, diferentes graus de distorção entre *clusters* $^{\circ\circ\circ}[\text{AgO}_y]\text{-}[\text{WO}_6]\text{-}[\text{CuO}_y]^{\circ\circ\circ}$ ($y = 2, 4, 6$ ou 7) interconectados na rede, tamanho e formato de partículas, elementos dopantes e vacâncias de oxigênio, os quais são capazes de gerar novos níveis intermediários de energia entre as bandas (CAVALCANTE *et al.*, 2012b; PEREIRA *et al.*, 2016; ROCA *et al.*, 2015a).

Sob essa perspectiva, Pereira *et al.* (2017) estudaram entre vários fatores, a influência da substituição de Ag por Zn no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nos valores de E_{gap} . Conforme há o aumento na concentração de íons Zn^{2+} , há também uma discreta diminuição nos valores de E_{gap} , de 3,18 eV do material puro para 3,08 eV para a solução sólida $\text{Ag}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{WO}_4$. Contudo, essa tendência não é apenas observada pela substituição dos átomos no sítio A. Também é possível notar variações dos valores de E_{gap} a partir utilização de diferentes metodologias de síntese, por exemplo Cavalcante *et al.* (2012b), reportam diferentes valores de E_{gap} para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pelo método hidrotermal, sonoquímico e coprecipitação química de 3,19 eV, 3,21 eV e 3,23 eV, respectivamente. Por outro lado, (ROCA *et al.*, 2015b) demonstram a existência de uma relação direta entre E_{gap} e temperatura de síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método hidrotermal de 3,09 eV (100 °C), 3,10 eV (120 °C), 3,12 eV (140 °C) e 3,12 eV (160 °C).

Ao comparar os valores de E_{gap} estimados para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ - mesmo se obtidos por rotas divergentes da aderida no presente trabalho - com os reportados na literatura através da Tabela 13, nota-se plena concordância com os valores aqui retratados e a Tabela 14 resume os valores de E_{gap} das soluções sólidas do presente trabalho em comparação com as investigações de Ayappan *et al.* (2021).

Tabela 13. Comparação entre os valores estimados de E_{gap} para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido neste trabalho e publicados na literatura

Método	E_{gap} (eV) vs NHE	Referência
HC	3,12	Este trabalho
CP	3,18	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2016)
HC	3,13	(AYAPPAN <i>et al.</i> , 2021)
SC	2,98	(NOBRE <i>et al.</i> , 2019b)
MAH	3,2	(LONGO <i>et al.</i> , 2013b)
SC	3,19	(CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2012a)

Legenda: HC – Hidrotermal convencional; CP – Coprecipitação química; SC – Sonoquímico; MAH – Hidrotermal assistido por micro-ondas.

Tabela 14. Comparação entre os valores estimados de E_{gap} no presente trabalho e na literatura para as soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$

Material	Composição	E_{gap} (eV) vs NHE	Referência
$\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	$x = 0,00$	3,12	Θ
	$x = 0,01$	3,07	Θ
	$x = 0,02$	3,00	Θ
	$x = 0,06$	3,08	Θ
	$x = 0,10$	3,04	Θ
	$x = 0,00$	3,13	Δ
	$x = 0,03$	2,98	Δ
	$x = 0,06$	3,04	Δ
	$x = 0,09$	3,08	Δ
	$x = 0,12$	3,10	Δ

Legenda: Θ – Este trabalho; Δ - (AYAPPAN *et al.*, 2021)

Ayappan *et al.* (2021) obtiveram soluções sólidas de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09$ e $0,12$ mol) por meio de síntese hidrotérmica a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h e investigaram suas características físicas e químicas. Através da Tabela 14, podemos observar ótima concordância entre os valores, tanto dos materiais puros de 3,12 eV e 3,13 eV em comparação, bem como da substituição equivalente em ambos os casos de $x = 0,06$ mol de 3,08 eV e 3,04 eV com um leve

desvio de 0,04 eV. Os pesquisadores destacam a inserção de do átomo dopante na matriz através dos orbitais 2p do Cu contribuindo para a formação de novos níveis intermediários de energia. Portanto, os valores de E_{gap} , tanto dos materiais puros encontrados na literatura quanto das soluções sólidas estão em excelente concordância com os valores reportados acima.

A performance fotocatalítica de semicondutores possui relação direta com a estrutura das bandas (potenciais das VB e CB) e tempo de vida dos transportadores de cargas fotoinduzidos. Nesse caso, por meio dos valores de E_{gap} e da eletronegatividade de semicondutores, sendo um dos fatores fundamentais na compreensão dos processos de formação dos pares e^-/h^+ e geração de radicais (KURIAN, 2021). Dessa forma, os potenciais das VB e CB podem ser estimados para um semicondutor puro, soluções sólidas ou heterojunções.

Conforme citado no parágrafo anterior, os potenciais das VB e CB foram estimados de acordo com a eletronegatividade de Mulliken (BRATSCH, 1988; FRANCO-PÉREZ; GÁZQUEZ, 2019), a partir das seguintes Equações:

$$E_{\text{VB}} = \chi - E_c + 0.5 E_{\text{gap}} \quad (32)$$

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_c - 0.5 E_{\text{gap}} \quad (33)$$

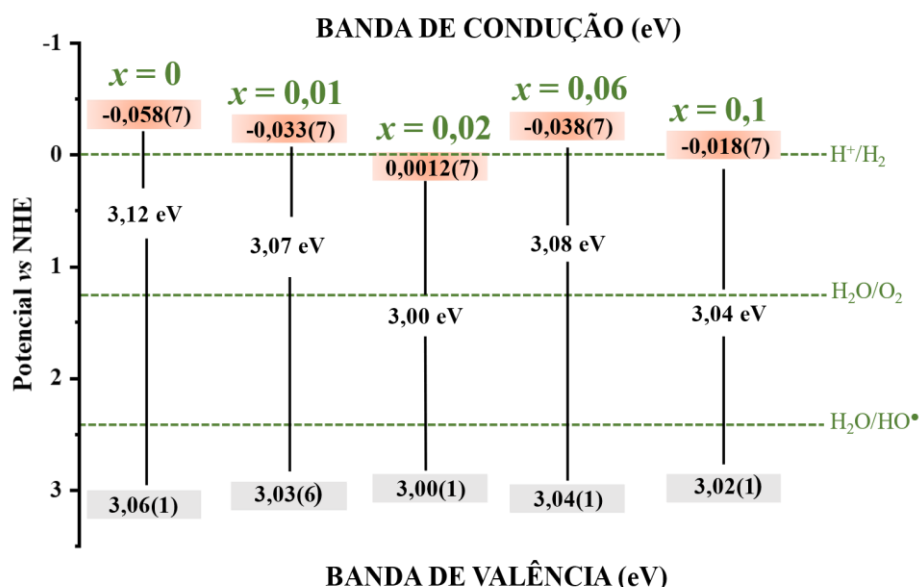
onde χ é a eletronegatividade absoluta dos átomos do semicondutor, expressa como média geométrica da eletronegatividade absoluta dos átomos constituintes, conforme a Equação (34). E_c é a energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio (4,5 eV). E_{gap} , é o *band gap* do semicondutor em observação. E_{VB} é o potencial da banda de valência e E_{CB} , o potencial da banda de condução. Obtém-se χ , através da Equação (34), na qual os valores de χ (Ag), χ (W), χ (O) e χ (Cu) são, respectivamente, 4,44 eV, 4,40 eV, 7,54 eV e 4,48 eV.

$$\chi (\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4) = \sqrt[7]{(\text{Ag})^{2-x}(\text{W})(\text{Cu})^x(\text{O})^4} \quad (34)$$

Com posse dos resultados dos potenciais das bandas E_{VB} e E_{CB} dos referidos materiais, elaborou-se um esquema representativo, apresentado na Figura 27 das bandas citadas anteriormente, com referência aos potenciais de decomposição da água e geração dos radicais $\bullet\text{OH}$. Evidenciando assim a decorrência de obtenção das soluções sólidas tendo o Cu como átomo dopante na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Os potenciais das VB e CB para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são, respectivamente 3,06 eV e -0,058 eV, enquanto o decaimento mais expressivo do E_{gap} apresentou-se na solução sólida de $x = 0,02$ mol, com E_{VB} e E_{CB} equivalentes a 3,00 eV e 0,0012

eV, respectivamente. Em consonância com os estudos estruturais apresentados anteriormente, o decréscimo no valores de E_{gap} pode ser atribuído a existência de defeitos estruturais a médio alcance, distorções de ligações deslocalizadas (ordem/desordem na estrutura eletrônica sob a influência dos átomos de Cu) – resultando em regiões de alta e baixa densidade eletrônica oriundos dos novos *clusters* $[\text{CuO}_n]$ na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, estados superficiais intrínsecos e de interface provenientes principalmente das distorções dos *clusters* $[\text{AgO}_y]$, $[\text{WO}_6]$ e $[\text{CuO}_y]$ ($y = 2, 4, 6$ ou 7) (ROCA *et al.*, 2015b). Em suma, são as condições necessárias para a existência de estados de energia intermediários dentro da banda proibida.

Figura 27. Diagrama de energia das bandas de valência e condução de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) com referência aos potenciais padrão de decomposição da água



Rafiq *et al.* (2020) realizaram síntese solvotermal da heteroestrutura formada por $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Sb}_2\text{WO}_6$. Os autores reportam valores de E_{gap} , E_{VB} , E_{CB} dos materiais puros de 3,12 eV, 3,075 eV, -0,075 eV, 2,3 eV, 2,05 eV e -0,25 eV, respectivamente. Dito isso, os pesquisadores destacam a ínfima atividade fotocatalítica do material puro Sb_2WO_6 na degradação do RhB na região visível do espectro eletromagnético. Por outro lado, a heterojunção de composição 15% $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Sb}_2\text{WO}_6$ com E_{gap} de 2,4 eV possui eficiência 5,4 vezes maior com K_{app} de $3,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ em comparação ao material puro Sb_2WO_6 , por conta do efeito sinérgico da introdução do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, o qual, age minimizando as recombinações dos transportadores de cargas pelo alinhamento das VB e CB abaixo da CB do Sb_2WO_6 .

Nobre *et al.* (2020), investigaram a influência nas propriedades estruturais e eletrônicas acerca da substituição dos átomos de Ca por átomos de Cu na estrutura tetragonal do CaWO_4

obtidos pelo método sonoquímico. Na citada investigação, a solução sólida $\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{0,01}\text{WO}_4$ apresentou expressivo decréscimo de E_{gap} , de 4,0 eV para 3,45 eV, formação de estrutura e morfologia aglomeradas e esféricas. De acordo com os resultados de fotoluminescência é possível notar forte deslocamento para o azul, compreendendo as regiões verde, azul e laranja do espectro, atribuídos principalmente pela participação dos orbitais O 2p, W 5d e Cu 3d.

O Cu também pode ser utilizado para substituições no sítio B promovendo modificações eletrônicas consideráveis. Por exemplo, no trabalho realizado por Jemai *et al.* (2022), soluções sólidas do tipo $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,3$ mol) foram obtidas através de reações no estado sólido, nas quais, a incorporação dos átomos de Cu ocorreram no sítio B da estrutura cúbica do LaCrO_3 (cromito de lantânio) através do eixo a , acompanhada pela diminuição do E_{gap} de 3,68 eV para 3,06 eV e aumento do tamanho médio do cristalito de 51 nm para 68 nm até $x = 0,03$ mol. Entre as soluções sólidas, a $\text{LaCr}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ caracterizam-se como boas candidatas para potenciais aplicações em células a combustível de óxido sólido (SOFC) e condutor térmico, respectivamente.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A evolução da morfologia, estrutura e textura superficial dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidos via síntese hidrotermal a 140 °C durante 24 h foram avaliadas através de MEV e EDS e encontram-se dispostas na Figura 28 (a-i).

A Figura 28 (a) claramente revela a obtenção da morfologia típica do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, também observado em outros trabalhos reportados na literatura (AYAPPAN *et al.*, 2021; CAVALCANTE *et al.*, 2012a; PEREIRA *et al.*, 2017) - de cristais em formato de bastões com faces hexagonais, aglomerados lateralmente de tamanho uniforme, bem distribuídos e sem a presença de estruturas secundárias. Conforme relatado por Roca *et al.* (2015c), os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ possuem crescimento preferencial ao longo do eixo y na direção (010), essas características configuram a formação de bastões alongados, confirmados pela Figura 28 (a).

A substituição de 0,01 mol na Figura 28 (b) favorece aglomeração densa e heterogênea de micropartículas de vários tamanhos e formatos - cúbicos, placas, triangulares - como também compressão e deformação dos bastões de faces hexagonais resultando em microestruturas de 3, 4, 5 e 6 faces. Nota-se também, a formação de defeitos superficiais dos bastões de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

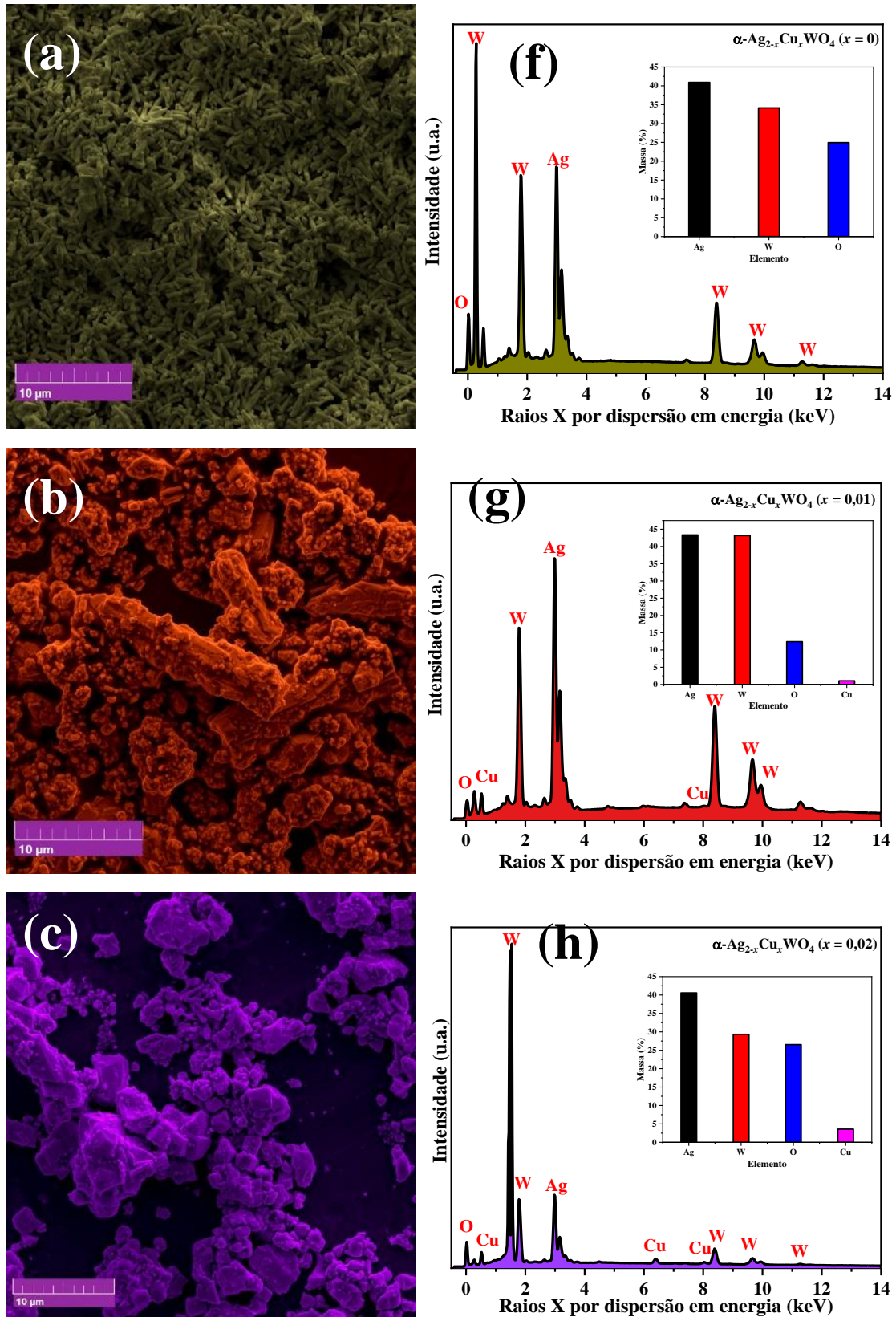
com cristais menores crescendo na superfície de cristais maiores dando origem a superestruturas descritos pelo amadurecimento de Ostwald (PEREIRA *et al.*, 2017).

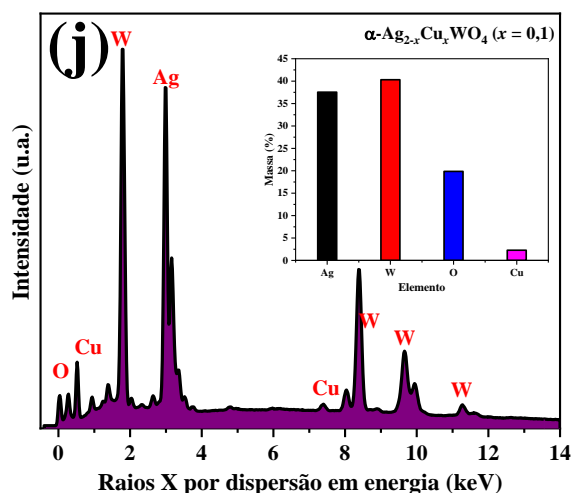
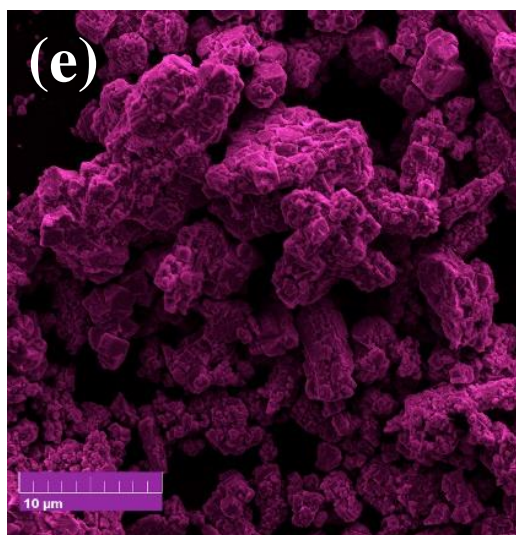
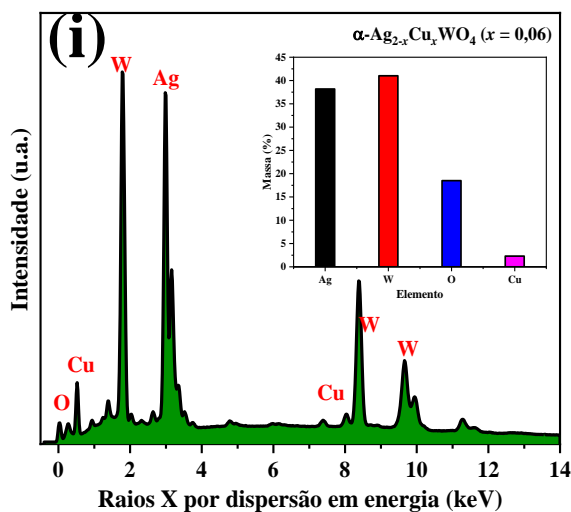
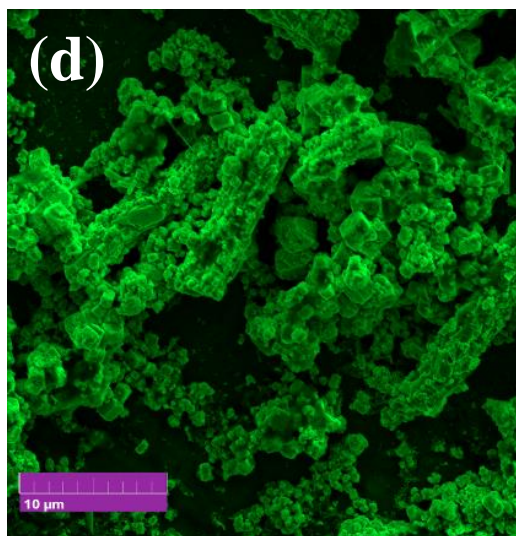
As imagens da Figura 28 (c-e) revelam que as concentrações de 0,02 mol, 0,06 mol e 0,1 mol modificam completamente e de maneira bastante acentuada a energia superficial da estrutura tradicional de bastões do α -Ag₂WO₄, possivelmente, inibindo o crescimento de cristais na direção (010). Por outro lado, promovendo o crescimento da superfície (010), portanto, obtendo-se no final cristais altamente aglomerados e largos com diferentes formatos, cúbicos, losangular, rugosos e facetados (AYAPPAN *et al.*, 2021), os quais lembram agregados rochosos.

Esse comportamento pode estar relacionado com a expansão do volume da célula unitária causando disrupção na altura dos cristais originais e consequentemente aumentando suas larguras ao longo do eixo x na direção (100) (ROCA *et al.*, 2015c) conforme houve o incremento da concentração de cobre na matriz, adicionalmente, através dos resultados de refinamento é possível perceber o expressivo incremento no parâmetro de rede a , o qual promoveu também, um aumento no tamanho de cristalito e o sítio de dopagem preferencial do átomo dopante.

De acordo com Macedo *et al.* (2018), os defeitos superficiais podem agir como sítios de adsorção de oxigênio e água durante a fotocatalise e os clusters distorcidos [WO₆]-[AgO_{*n*}]-[CuO_{*n*}] localizados nos níveis intermediários das bandas podem interagir em solução com as moléculas de H₂O, O₂ e os *clusters* abaixo da CB podem adsorver as moléculas de O₂ por transferência de elétrons gerando ROS. No nosso caso, pela adição de íons Cu²⁺ na matriz do α -Ag₂WO₄, todos os *clusters* [WO₆]-[AgO_{*n*}]-[CuO_{*n*}] encontram-se distorcidos com diferentes densidades eletrônicas, vacâncias de oxigênio e capacidade altamente pronunciada de produção de transportadores de cargas pelos pares e⁻/h⁺.

Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em (a-e) e respectivos espectros de EDS em (f-j)





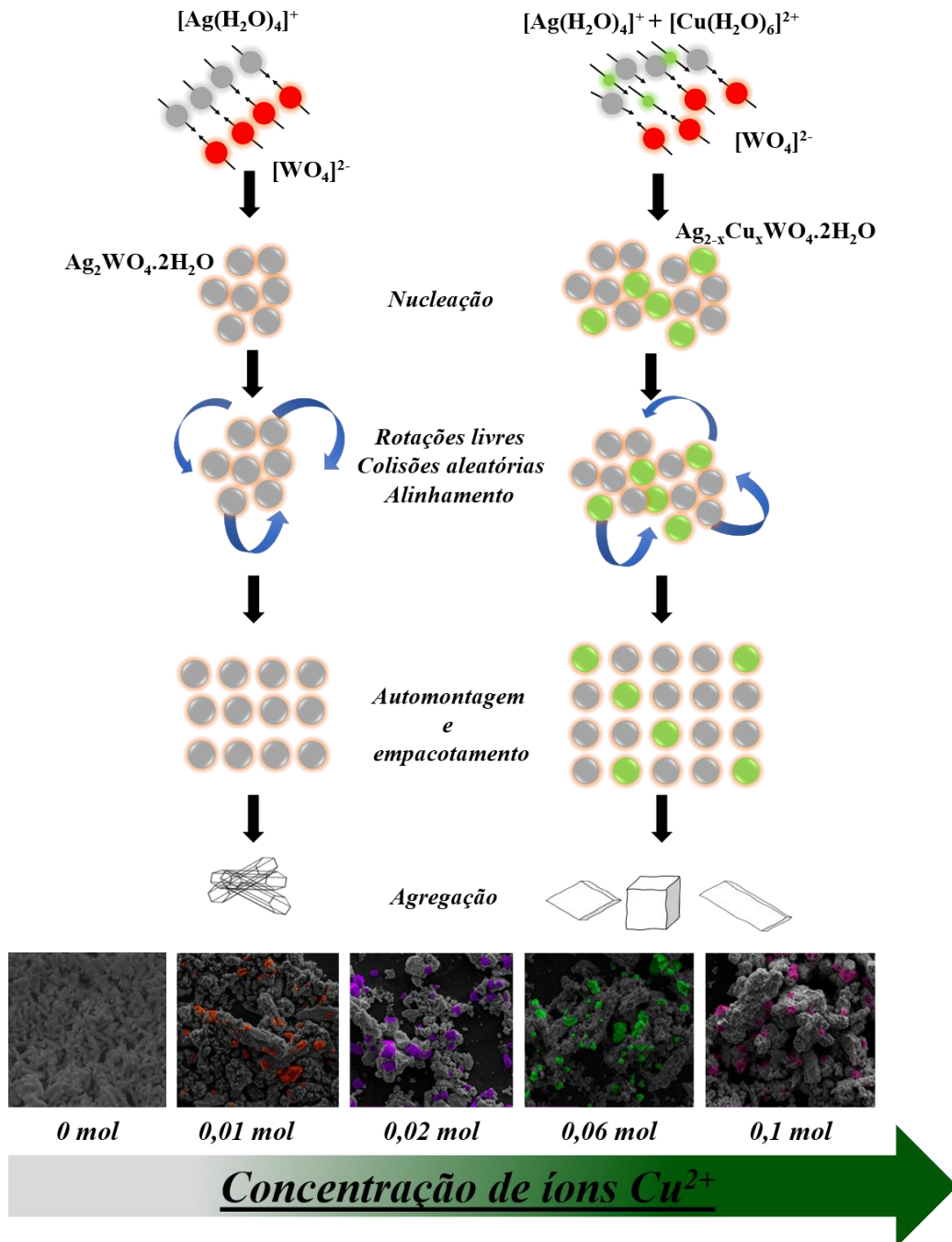
Complementarmente, a Figura 28 (f-j) ilustra os espectros de EDS com as respectivas razões elementares (massa %) nos gráficos internos realizados com o fito de confirmar a composição dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol). De acordo do mapeamento de elementos, em (f) para $x = 0$ mol, é possível notar a presença apenas dos elementos constituintes do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, ou seja, Ag, W e O e suas razões elementares de 40,92; 34,15 e 24,93 %, respectivamente. Por outro lado, os espectros em (g-j) de $x = 0,01$ mol até 0,1 mol revelam a presença dos elementos Ag, W, O e Cu e razão molar de Cu nas soluções sólidas de 0,16%, 1,35%, 2,3% e 4,79%, respectivamente, com ausência de contaminantes ou impurezas de fases. Portanto, a proporção Ag:W:O:Cu está relativamente próxima a razão estequiométrica utilizada para o preparo e obtenção das soluções sólidas. Logo, os espectros de EDS confirmam a formação dos produtos puros de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$.

Com base nas microimagens obtidas para os materiais em investigação e assumindo o processo de cristalização em meio aquoso, é possível elaborar um mecanismo de crescimento para os cristais das soluções sólidas obtidas pelo método hidrotermal a 140 °C por 24 h.

A Figura 29, ilustra um esquema representativo de todos os estágios envolvidos na síntese e crescimentos dos cristais de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄. Inicialmente, há interação eletrostática entre os íons complexos [Ag(H₂O)₄]⁺ e (WO₄²⁻) formados em solução aquosa promovendo a primeira formação do núcleo Ag₂WO₄•2H₂O representando a etapa de dissolução, na qual, os íons (WO₄²⁻) serão os precursores dos clusters [WO₆] octaédricos na etapa de desidratação, enquanto os íons [Ag(H₂O)₄]⁺ serão os precursores dos clusters [AgO_x]. De forma ativa e incessante, os processos de dissolução, nucleação e desidratação (*Ostwald ripening*) ocorrem em concomitância com a formação da estrutura tridimensional dos *clusters* [AgO_x] ($x = 2, 4, 5, 6$ e 7) e [WO₆], sendo capazes de rotação livre, de n colisões aleatórias (movimento Browniano) e de se alinharem para encontrar um plano cristalográfico coincidente via processos de automontagem e empilhamento (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; AYAPPAN *et al.*, 2021; BOMMANA *et al.*, 2019; PUTNIS *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2017).

Como não há controle reacional desse processo, ocorre uma agregação espontânea e aleatória dos cristais, resultando na formação em primeira instância das fases β e γ seguidas da transição para a fase α obtendo-se os bastões característicos do α -Ag₂WO₄. Similarmente, ao adicionarmos os íons Cu²⁺ para formação das soluções sólidas, o equilíbrio é determinado tanto pela ação das massas quanto das cargas, com a diferença da competição entre os íons complexos [Ag(H₂O)₄]⁺ e [Cu(H₂O)₆]²⁺ precursores dos *clusters* [AgO_x]-[CuO_x] ($x = 2, 4, 5, 6$ ou 7) pela coordenação do íon (WO₄²⁻) até a formação dos primeiros núcleos. Contudo, como a concentração do íon Ag⁺ é até 20 vezes maior em comparação a concentração do íon Cu²⁺, a supersaturação estequiométrica irá favorecer termodinamicamente a fase menos solúvel (nesse caso a fase rica em Ag) enquanto a cinética irá favorecer a formação da fase mais solúvel (a que possui menor supersaturação para nucleação), ou seja, os cristais menores ([CuO_x] formados nas vacâncias dos *clusters* de Ag) tendem a se aglomerar na superfície dos cristais maiores de modo a alcançar menores energias superficiais e tensionais até a obtenção dos microcristais cúbicos alongados e facetados de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ (ALVAREZ-ROCA *et al.*, 2021; AYAPPAN *et al.*, 2021; BOMMANA *et al.*, 2019; PUTNIS *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2017).

Figura 29. Representação esquemática do mecanismo de crescimento dos cristais de α - $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$



Li *et al.* (2013), realizaram a síntese de Mn_2O_3 dopados com íons Cu^{2+} ($\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$) por recozimento a 600°C durante 10 h após a obtenção dos materiais via método solvotermal. O material puro apresenta morfologia esférica rachada ou colapsada com distribuição de tamanho entre $3\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$, as quais indicam estruturas de *core-shell* (formação de estruturas hierárquicas) compostas por nanopartículas com diâmetro entre 30-40 nm. Por outro lado, a dopagem com íons Cu^{2+} favoreceu a formação de microsferas ocas homogêneas e uniformemente distribuídas com tamanhos entre 100 nm e 200 nm.

Liu *et al.* (2021a), efetuaram a síntese de óxido de cobalto co-dopado com Cu^0/Cu^+ sob duas perspectivas, através da decoração externa pelo Cu^0 e interna pelo Cu^+ . Primeiramente, o CoO/Cu^+ fora obtido via método hidrotermal convencional a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h, em seguida o $\text{CoO}-\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ foi obtido através de calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h em atmosfera inerte de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Nanobastões de CoO revelam a morfologia original da estrutura, porém, ocorrem modificações expressivas conforme o incremento de íons Cu^{2+} , representando tendência de crescimento unidimensional – de nanobastões para estruturas semelhantes a uma flor e finalmente para nanofios interconectados com mesoporos desordenados com diâmetro e comprimento médio de 10 nm e 50 nm, respectivamente.

5.5 Distribuição do tamanho de partículas e potencial zeta por DLS

Com o intuito de confirmar os tamanhos médios dos cristais obtidos, bem como verificar a estabilidade das suspensões das soluções sólidas, foi realizado o estudo acerca da distribuição do tamanho das partículas e do potencial Zeta (ZP ou ζ) através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e encontram-se dispostos na Figura 30 (a-f).

A distribuição do tamanho de partículas é determinada pela variação aleatória da intensidade da luz espalhada em uma suspensão ou solução. Como as partículas em suspensão possuem movimentação térmica livre e aleatória (movimento Browniano) pelos choques com as moléculas do solvente, a técnica de DLS realiza os cálculos com o auxílio da relação de Stokes-Einsten exibida na Equação (35):

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (35)$$

onde, D_h é o diâmetro hidrodinâmico, D_t , k_B , T e η são respectivamente, coeficiente de difusão translacional, constante de Boltzman, temperatura e viscosidade dinâmica. Como podemos observar, a temperatura é um dos fatores mais importantes e que o diâmetro analisado, é, na verdade, o diâmetro baseado em uma esfera que difunde de maneira similar às partículas analisadas (AWASTHI; BHUSHAN; KULKARNI, 2020; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016; XU, 2015).

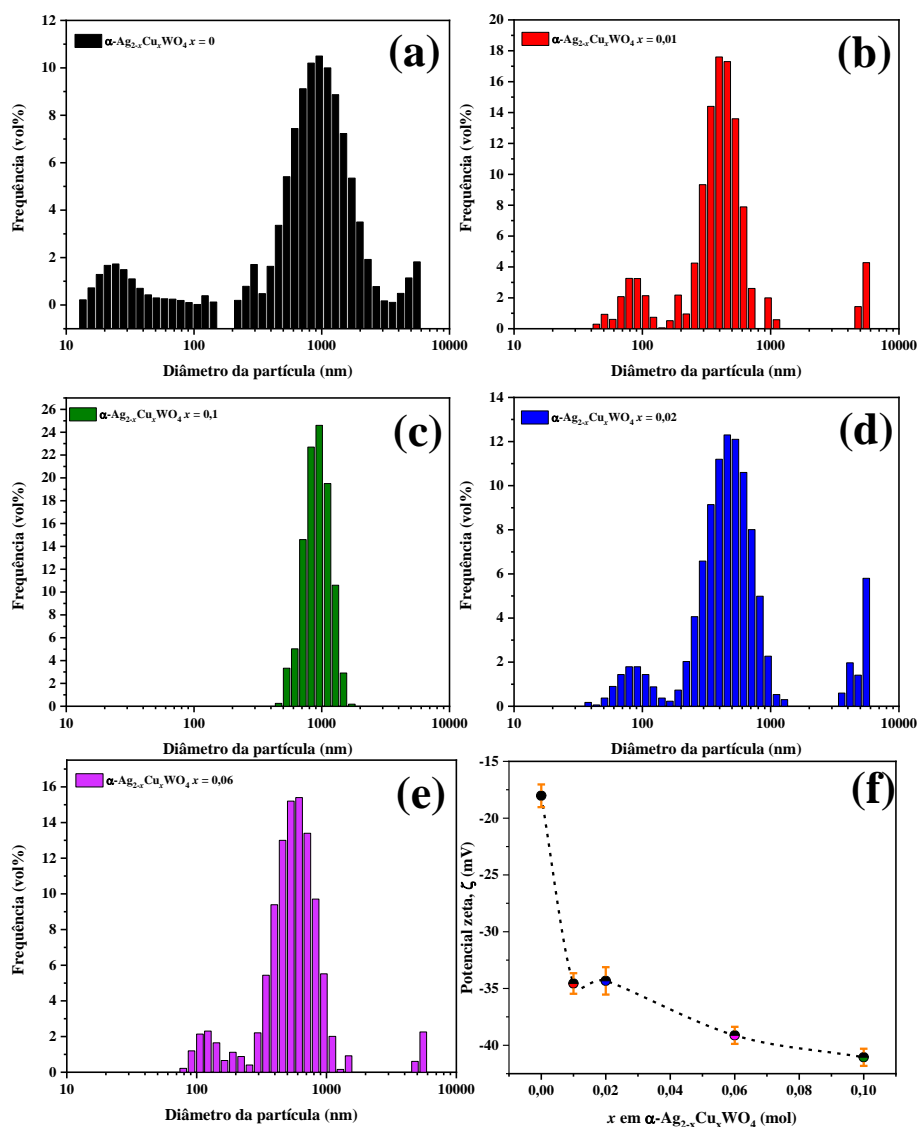
O ZP é uma propriedade física exibida por qualquer partícula em suspensão, macromolécula ou na superfície dos materiais. Possui utilidade na otimização da formulação

de suspensões, emulsões e soluções proteicas, além de prever interações superficiais, formação de filmes, revestimentos e até a estabilidade a longo alcance. Por definição, o ZP depende da carga superficial do material e é uma das condições mais importantes relacionados com a estabilidade de nanopartículas em suspensão bem como o fator inicial de atividade adsorptiva dos materiais relacionados a medicina e biotecnologia. Por exemplo, após a adsorção, a taxa de captação endocitótica depende do tamanho da partícula, por consequência, o ZP e o tamanho de partícula influenciarão na toxicidade do material em investigação (JOSEPH; SINGHVI, 2019; SAMIMI *et al.*, 2019; SHNOUDEH *et al.*, 2019).

De acordo com a literatura, nanopartículas com ZP entre -10 e +10 mV são consideradas neutras, enquanto nanopartículas com ZP superior a +30 mV ou inferior a -30 mV são consideradas fortemente catiônicas e fortemente aniônicas, respectivamente. Como a grande maioria das membranas celulares são negativamente carregadas, ZP pode afetar a tendência de uma partícula em permear membranas, com partículas catiônicas geralmente demonstrando maior toxicidade associadas com a ruptura da parede celular (CLOGSTON; PATRI, 2011; RASMUSSEN; PEDERSEN; MARIE, 2020; SAMIMI *et al.*, 2019).

Através da Figura 30 em (a) e Tabela 15 podemos observar o comportamento da distribuição do tamanho hidrodinâmico de α -Ag₂WO₄, na qual é possível notar a distribuição polidispersa dos tamanhos de partículas entre 13,5 nm e 5,56 μ m comprovadas pelo índice de polidispersão (PI) - o qual mensura o nível de heterogeneidade de uma amostra baseada no tamanho - equivalente a 0,873 e tamanho médio hidrodinâmico igual a 363,33 nm. A Organização Internacional de Normalização estabelece que, valores de PI < 0,05 são comuns em amostras monodispersas enquanto valores > 0,7 são comumente atribuídos a amostras com grande distribuição nos tamanhos de partículas (MUDALIGE *et al.*, 2019). Esses fatores podem estar relacionados ao baixo valor do ZP, equivalente a -18,3 mV (superfície carregada negativamente) prevenindo agregação das partículas devido a repulsão elétrica em comparação com as demais soluções sólidas.

Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) em (a-e) e ZP em (f) obtidos através de DLS



A Figura 30 (b-e) revela comportamento distinto para as soluções sólidas de $x = 0,01$ mol, $0,02$ mol, $0,06$ mol e $0,1$ mol em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Nesta, podemos observar maior tendência a monodispersão das partículas, ou seja, as partículas tendem formar grandes agregados perceptíveis pela diminuição dos valores de PI na Tabela 15, de $0,87$ ($x = 0$ mol) para $0,19$ ($x = 0,1$ mol), os quais, corroboram com as observações da seção de MEV. O tamanho hidrodinâmico médio aumenta conforme o acréscimo da concentração de íons Cu^{2+} na matriz, onde $x = 0,01$ mol equivale a $0,40 \mu\text{m}$ e para $x = 0,02$ mol, $x = 0,06$ mol e $x = 0,1$ mol correspondem a $0,59 \mu\text{m}$, $0,97 \mu\text{m}$ e $0,48 \mu\text{m}$ e ZP de $-34,56$ mV, $-34,33$ mV, $-39,13$ mV e $-41,06$ mV, respectivamente. O expressivo aumento do ZP indica elevada estabilidade elétrica. Santos *et al.* (2020) obtiveram nanobastões de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ radiomarcados com tecnécio

99 via método hidrotermal assistido por micro-ondas para utilização como possível ferramenta no diagnóstico de carcinomas, e entre os fatores estudados, os autores reportam a obtenção de ZP, tamanho hidrodinâmico e índice de dispersão iguais a -26,25 mV, 0,24 μm e 0,19, respectivamente. Em vista disso, os referidos resultados apresentados encontram-se em ótima concordância com os valores reportados na literatura.

Tabela 15. Tamanho hidrodinâmico, índice de dispersão e potencial zeta de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) obtidos por DLS em comparação com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ da literatura.

$\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	D_h (μm)	PI	ZP (mV)	Referência
$x = 0$	$0,36 \pm 0,21$	$0,87 \pm 0,21$	$-18,03 \pm 1,00$	Θ
$x = 0,01$	$0,40 \pm 0,051$	$0,47 \pm 0,037$	$-34,56 \pm 0,90$	Θ
$x = 0,02$	$0,59 \pm 0,032$	$0,43 \pm 0,069$	$-34,33 \pm 1,20$	Θ
$x = 0,06$	$0,97 \pm 0,064$	$0,18 \pm 0,05$	$-39,13 \pm 0,75$	Θ
$x = 0,1$	$0,48 \pm 0,019$	$0,41 \pm 0,018$	$-41,06 \pm 0,76$	Θ
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	$0,24 \pm 0,011$	$0,19 \pm 0,002$	$-26,25 \pm 7,28$	ϕ
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	-	-	-30,50	Δ

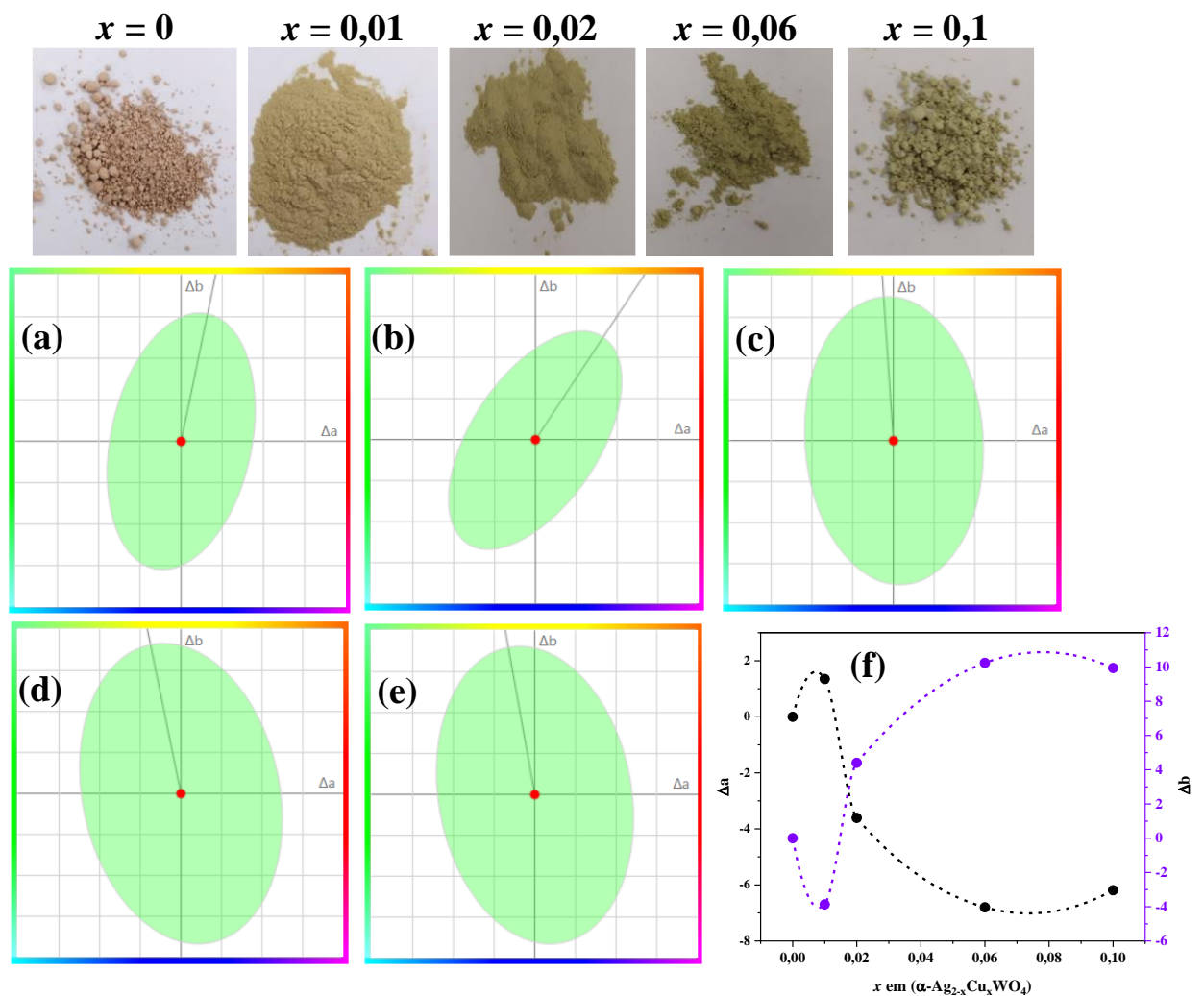
Θ - Este trabalho; ϕ - (SANTOS *et al.*, 2020); Δ - (XU *et al.*, 2015b)

5.6 Colorimetria das soluções sólidas

As análises de colorimetria foram realizadas com o intuito de verificar exatamente os tons exibidos e percebidos pelos olhos humanos nos materiais conforme a inserção dos átomos de Cu na matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Para tanto, os ensaios das cores foram avaliados conforme a Comissão Internacional de Iluminação (CIE). O sistema CIE $L^*C^*h^*$ é baseado na teoria das cores opostas ou complementares e possui três condições para sua aplicação: o objeto, o iluminante e o observador. Em sua forma mais simples, é formado por uma cor primária e uma secundária, a última, criada a partir de duas cores primárias. Por exemplo, a cor complementar ao amarelo é o roxo obtido pela soma das cores azul e vermelho, ou seja, o sistema CIE $L^*C^*h^*$ torna a diferenciação entre as cores mais precisa em relação à percepção humana, podendo expressar os resultados de forma numérica através de coordenadas cartesianas (OHNO; BLATTNER, 2014; SANDOVAL *et al.*, 2018).

Sob essa perspectiva, as cores são definidas em três eixos perpendiculares (L^* , a^* e b^*) através de coordenadas cilíndricas ao invés de retangulares, nas quais, L^* define a luminosidade, ou seja, quanto maior for o valor de L^* , mais luminosa será a amostra e quanto menor for o valor de L^* , mais escuro será a amostra (preto $L^* = 0$ e branco = 100). Os valores de a^* e b^* refletem o deslocamento do verde para vermelho (a^* (-) verde, (+) vermelho) e azul para amarelo (b^* (-) azul, (+) amarelo) e C^* representa a saturação (distância do eixo de luminosidade) para iluminante e observador padrão D65/10° (representa o espectro da luz a 6500 K) (OHNO; BLATTNER, 2014; SANDOVAL *et al.*, 2018). O resultado é expresso no digrama de tolerância de cores, como exibidos pelas imagens (a-e) na Figura 32 e encontram-se resumidos na Tabela 16.

Figura 31. Diagramas de tolerância de cor CIE $L^*C^*h^*$ (a-e) e acompanhamento da evolução da cor em relação as coordenadas a^* e b^* em (f) $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)



Através dos resultados da Figura 31 (a-f) e Tabela 16 obtidos para as soluções sólidas é possível acompanhar claramente a evolução da cor conforme há o incremento de íons Cu^{2+} na matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ possui valores de L^* , a^* , b^* e C^* respectivamente, iguais a 85,95; 2,63, 9,86 e 11,14, responsáveis pelo tom bege claro e característico desse material. Diferentemente para $x = 0,01$ mol em (b), houve um decréscimo nos valores de luminosidade e de tonalidade, a partir dos parâmetros a^* e b^* nota-se o deslocamento para o azul e vermelho com tonalidades alaranjadas escuras.

Por outro lado, para $x = 0,02$ mol, o aumento da saturação da cor do pó é acompanhado por menor luminosidade e deslocamento para o amarelo e verde bastante pronunciados, resultando em uma tonalidade mais neutra em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. As soluções sólidas $x = 0,06$ mol e 0,1 mol seguem comportamento semelhante, nas quais há maior índice de saturação e luminosidades relativamente mais intensas de 82,03 e 81,91, respectivamente e deslocamentos para tons amarelos esverdeados, sendo $x = 0,06$ mol a tonalidade mais neutra dentre os materiais investigados.

O padrão comportamental pode ser observado pela imagem destacada em na Figura 31 em (f), na qual o incremento de íons Cu^{2+} causa um aumento de tons amarelos esverdeados diminuindo e/ou suprimindo as cores azul e vermelha, também observados visualmente nas imagens acima dos gráficos. Com os respectivos valores de coloração, a diferença total entre as cores inicial e após a dopagem pode ser calculada com o auxílio da Equação 36.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (36)$$

onde, ΔE_{ab}^* é a diferença total entre as cores, e ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças entre luminosidade e as coordenadas cromáticas, respectivamente.

Essa diferenciação é tanto para as mudanças imperceptíveis e discretas quanto as mais acentuadas. Valores de $\Delta E_{ab}^* < 1$ representam diferenças indistinguíveis a olho humano; ΔE_{ab}^* entre 2 e 3 são de níveis de distinção moderados, porém, distinções discretas para olhos bem treinados e em $\Delta E_{ab}^* > 6$ se enquadram as distinções extremamente óbvias (DEDIJER *et al.*, 2017). Podemos observar pela Tabela 16 que as soluções sólidas se enquadram em diferenças bastante evidentes de serem notadas, a maior distinção entre os materiais encontra-se em $x = 0,01$ mol com ΔE_{ab}^* equivalente a 22,12 enquanto as outras apresentam ΔE_{ab}^* acima de 10.

Tabela 16. Coordenadas cromáticas e diferenças das cores no sistema CIE L^{*}C^{*}h^{*} de α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ (x = 0; 0,01; 0,02; 0,06 e 0,1 mol) obtidos por colorimetria

Ag _{2-x} Cu _x WO ₄	Coordenadas cromáticas			C [*]	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}
	L [*]	a [*]	b [*]					
x = 0	85,95	2,63	9,86	11,14	-	-	-	-
x = 0,01	64,21	4,05	5,69	7,19	-21,74	1,35	-3,87	22,12
x = 0,02	77,32	-0,98	14,26	14,29	-8,63	-3,61	4,4	10,33
x = 0,06	82,03	-4,17	20,10	20,53	-3,92	-6,8	10,24	12,90
x = 0,1	81,91	-3,56	19,80	20,12	-4,04	-6,19	9,94	12,38

Em face ao exposto, os materiais obtidos no presente trabalho apresentam potencial aplicabilidade no ramo de revestimento e iluminação de ambientes, pois, o avanço da tecnologia de LEDs e funcionalização de materiais de pintura tornaram aplicações desse gênero extremamente úteis, como aumento da concentração, criação de espaços físicos agradáveis e sinalização em ambientes com alta rotatividade de pessoas e de elevada periculosidade, bem como de intensificar a experiência de imersão em realidades virtuais. Na maioria desse casos a luz e a sinalização possuem papel primordial e com o tempo, o desgaste deve ocorrer de modo lento e gradual de acordo com a luminosidade e cromaticidade dos materiais.

Então, de modo a compreender quais aplicações esses materiais podem ser aproveitados baseados nesse quesito, devemos obter os resultados das cores relacionadas a temperatura ou temperatura de cor (CCT). De acordo com a literatura especializada (BULL; ZHANG, 2021; CHOUDHURY, 2014), as cores são baseadas em três variáveis, conhecidas como funções de correspondência de cores $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. Para uma determinada densidade espectral P(λ), e assumindo os valores de tristímulos X, Y e Z como sendo mistura aditiva de três cores necessárias para a obtenção de uma cor, a coloração de P(λ) é dada pelas Equações (37-39) (PINATTI *et al.*, 2019a).

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda) d\lambda \quad (37)$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)P(\lambda) d\lambda \quad (38)$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda) d\lambda \quad (39)$$

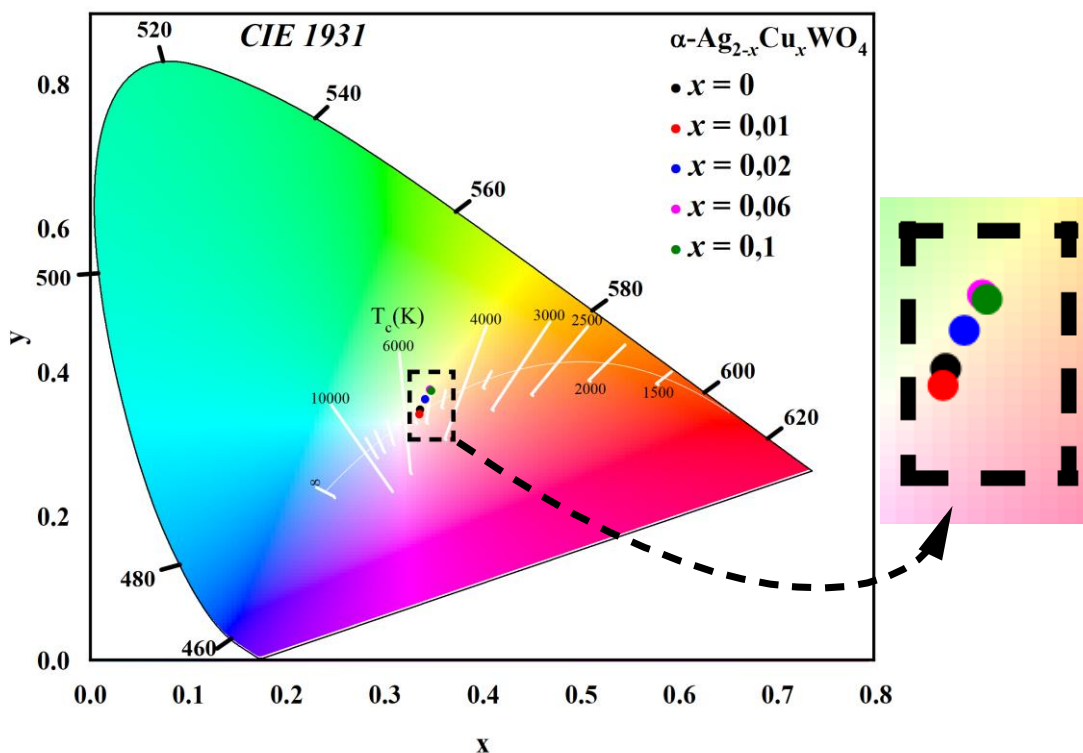
Obtendo-se assim os valores das coordenadas de cor x e y pelas Equações (40-41) da seguinte forma:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (40)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (41)$$

As coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) obtidas pelo espectrofotômetro nos ensaios de colorimetria foram utilizadas na conversão de valores entre sistemas CIE $L^*C^*h^*$ para coordenadas tristímulus (Equações 37 a 39) através de algoritmos, mais especificamente através do endereço eletrônico “<https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>”, no qual as variáveis de entrada são exatamente as coordenadas cromáticas com parametrização do iluminante e ângulo de referência para valores de entrada e saída iguais a D65 10°. Posteriormente, as coordenadas de cromaticidade foram obtidas através das Equações (40-41) e finalmente a obtenção do diagrama de cromaticidade (CIE) 1931 exibido na Figura 32.

Figura 32. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)



Com o intuito de caracterizar as possíveis emissões das amostras, as temperaturas relacionadas a cor (CCT) podem ser estimadas para qualquer coordenada x,y de cromaticidade com a relação de Mc Camy – função polinomial que incorpora as variáveis do diagrama CIE 1931 - (DURMUS, 2021) apresentada na Equação 42 e estão exibidos na Tabela 17 em conjunto com os valores de tristímulos e coordenadas de cromaticidade.

$$CCT = 449 n^3 + 3525 n^2 + 6823,3 n + 5520,33 \quad (42)$$

onde, $n = \frac{(x - 0,33320)}{(0,1858 - y)}$. Com um erro aproximado de 2 K para luzes diurnas e iluminantes incandescentes (DURMUS, 2021).

Tabela 17. Valores de coordenadas de tristímulos, coordenadas de cromaticidade e temperatura relacionada com a cor obtidos para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)

$\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	Tristímulos			Coordenadas de cromaticidade		CCT (K)
	X	Y	Z	x	y	
$x = 0$	0,655	0,678	0,612	0,336604	0,348726	5.326
$x = 0,01$	0,324	0,330	0,310	0,335976	0,342378	5.345
$x = 0,02$	0,490	0,520	0,422	0,341797	0,363211	5.149
$x = 0,06$	0,555	0,603	0,443	0,346713	0,37674	5.010
$x = 0,1$	0,558	0,601	0,443	0,348076	0,375086	4.960

Vale ressaltar que os valores aqui apresentados são aproximações e/ou estimativas de obtenção das CCT, tendo em vista a necessidade de conversões métricas entre CIE $L^*C^*h^*$ e CIE 1931. Entretanto, como ressaltado por Durmus, (2021), a CIE descreve como cromaticidade, a propriedade de um estímulo de uma cor específica e suas coordenadas de cromaticidade, comprimento de onda ou cor suplementar em conjunto. E temperatura de cor, como temperatura de um corpo negro (radiador *Planckiano*) cuja radiação possui a mesma cromaticidade de um determinado estímulo. Ou seja, através das CCT é possível fazer previsões da cromaticidade dos materiais sem a necessidade de equipamentos sofisticados. Como já realizado anteriormente por Ohno, (2014), o qual propôs uma combinação de cálculos triangulares e parabólicos com embasamento na solução de Robertson (A. R. ROBERTSON, 1968) e reduziu o erro na estimativa para 1 K, adicionalmente, Li *et al.* (2016), utilizaram o método de Newton para calcular a CCT com tolerância de 0,001 K.

Quando o Cu está ausente na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, este apresenta CCT igual a 5.326 K, a inserção de íons Cu^{2+} na matriz acarreta o decréscimo da temperatura de cor em $x = 0,01$ mol, 0,02 mol, 0,06 mol e 0,1 mol para 5.345 K, 5.149 K e 4.960 K, respectivamente. Kumari *et al.* (2020) atribuem o efeito da transição de emissão de cores frias para neutras relacionadas

a temperatura à dopagem de até 20% de íons Cu^{2+} em nanopartículas de CeO_2 . Por outro lado Liu *et al.* (2016), obtiveram tintas epóxi com excelentes propriedades, especificamente como retardantes de fogo através da dopagem do grafeno com Cu, o qual contribuiu para a redução da taxa de liberação de calor e produção total de fumaça. Como os materiais apresentaram temperaturas na faixa de 5.000 K a 4.900 K, estes poderiam ser utilizados em varejos, *outdoors*, estacionamentos, hospitais, universidades e indústrias, os quais possuem preferência na utilização de cores neutras e frias.

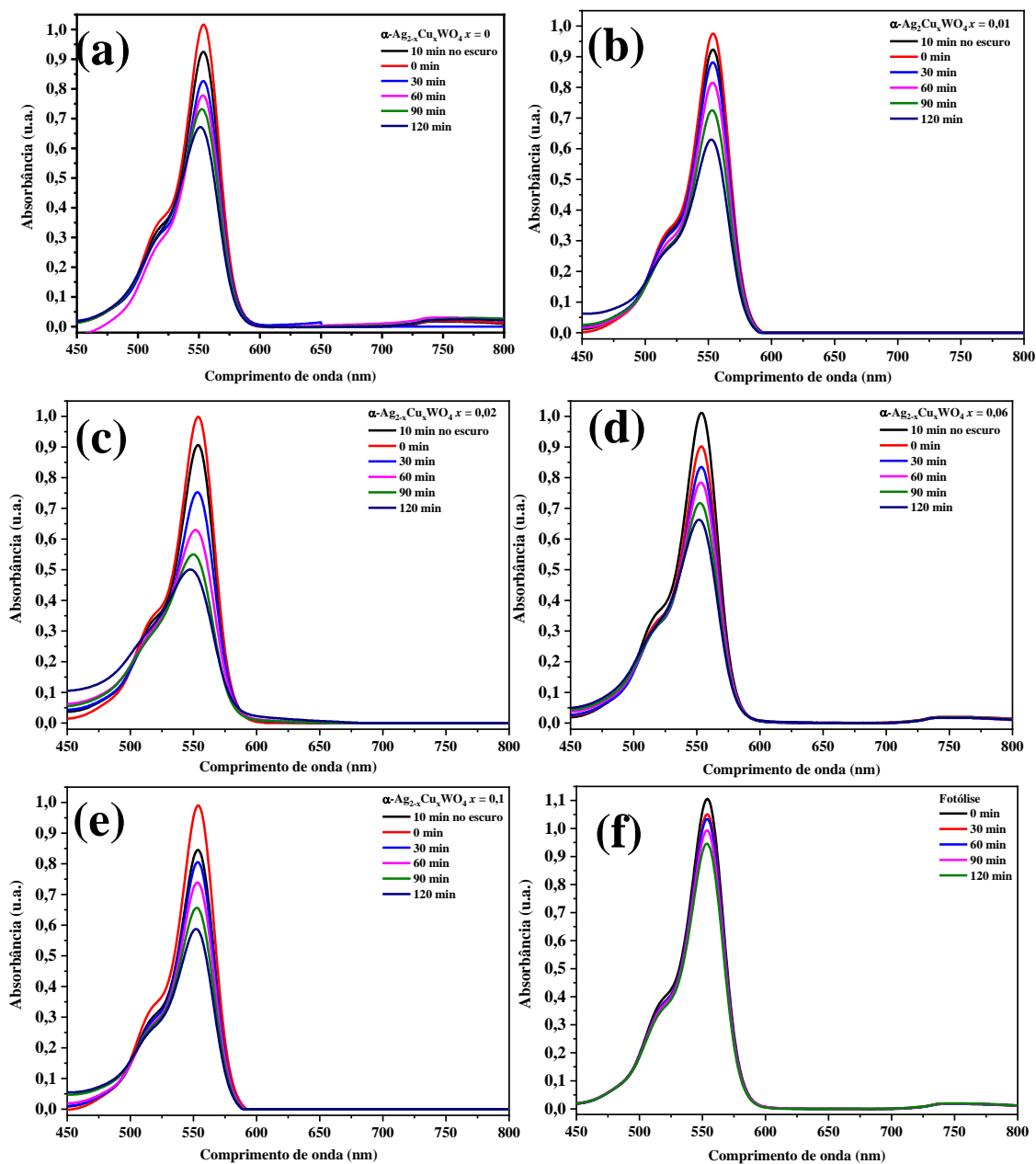
5.7 Performance fotocatalítica

A performance fotocatalítica do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e das soluções sólidas foram avaliadas através da degradação das moléculas de RhB sob irradiação de LEDs azuis (em um reator fotocatalítico com 9 LEDs de 3 W) com λ 425 nm e densidade de $1,35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os materiais foram suspensos em solução aquosa de RhB e condicionados a ambiente escuro e agitação sonoquímica durante 10 min de modo a atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção e após, imediatamente os experimentos de fotodegradação foram iniciados, conforme ilustrado na Figura 17 da seção 4.2.9 (*Ensaio fotocatalíticos*). Dentre os parâmetros avaliados, vale destacar a influência do catalisador, da radiação, do corante, pH, PZC, inibidores radicalares, reuso e estabilidade do catalisador.

5.7.1 Influência do catalisador

Os espectros resultantes da monitoração do corante RhB na presença e ausência (fotólise) dos fotocatalisadores $\alpha\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) estão dispostos na Figura 33 (a-f). No experimento de fotólise na Figura 33 (f), isto é, apenas sob a influência da luz dos LEDs, nota-se no decorrer dos 120 min de reação, degradação prolixa e gradual, atribuída a ínfima taxa de degradação dos grupos cromóforos das moléculas de RhB. Com esse fato isolado, podemos notar a elevada resistência desse composto mesmo em baixas concentrações ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Evidentemente, na presença dos fotocatalisadores nas Figuras (a-e) houve um apreciável decréscimo de absorção máxima da RhB em comparação a fotólise conforme o tempo de exposição.

Figura 33. Ensaios fotocatalíticos de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) na degradação do corante RhB sob irradiação de LED azul em (a-e) e fotólise em (f)

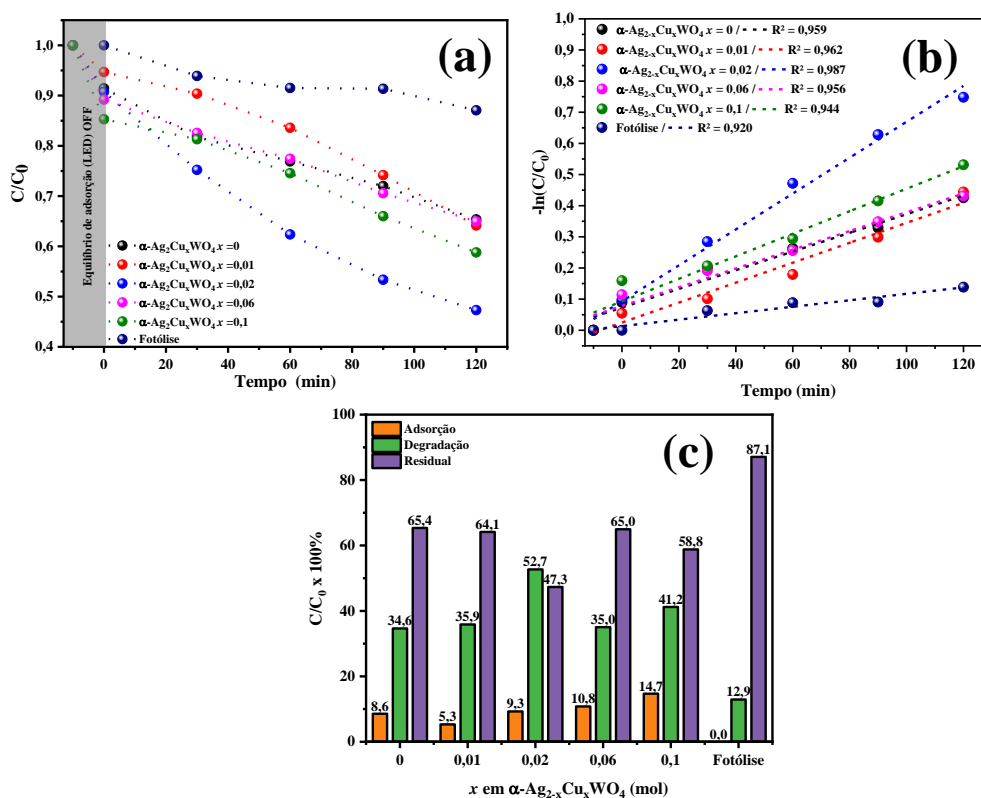


Como ilustrado pelas expressões (26-28), a equação de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, expressa como $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t$ é bem aceita em estudos fotocatalíticos na obtenção dos parâmetros cinéticos. Inicialmente, a constante aparente de reação (k_{app}) é determinada pela interpolação entre $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ versus o tempo de exposição sob irradiação dos LEDs a qualquer tempo (t), conforme ilustrado nas imagens (a-b) da Figura 34.

Adequadamente, k_{app} é o valor do coeficiente angular da curva de melhor ajuste linear e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) é determinado por: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$ (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008).

Todos os fotocatalisadores apresentaram resultados superiores em comparação aos experimentos de fotólise. Conforme apresentado na Figura 34 (a-c) e Tabela 18, o fotocatalisador puro apresenta taxa de degradação e constante de velocidade de 34,64% e $2,99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Comparativamente, os experimentos na ausência dos fotocatalisadores possuem taxa de degradação e constante de velocidade iguais a 12,92% e $1,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, por outro lado, as soluções sólidas de $x = 0,01 \text{ mol}$; $0,02 \text{ mol}$; $0,06 \text{ mol}$ e $0,1 \text{ mol}$ apresentaram taxas de degradação na seguinte ordem 35,85%, 52,68%, 35,04%, 41,21% e constantes de velocidade equivalentes a $3,20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $5,76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $3,01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $3,61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Isto é, o material puro em relação a fotólise, é 2,68 vezes mais eficiente enquanto as soluções sólidas na devida ordem são 2,77; 4,07; 2,71; e 3,18 vezes mais eficazes na degradação do corante em comparação a fotólise, não obstante, o fotocatalisador de $x = 0,02 \text{ mol}$ destacou-se pela acentuada taxa de degradação dentre os investigados com resíduo de 47,31% e $t_{1/2}$ de 120,34 min, possuindo k_{app} 5,59 vezes maior em comparação a fotólise e 1,92 vezes superior em comparação a performance catalítica do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Figura 34. C/C_0 vs. tempo de exposição em (a), $-\ln(C/C_0)$ vs. tempo de exposição em (b) e taxas de adsorção, degradação e residual em (c) obtidos para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1 \text{ mol}$)



Adicionalmente, todas as demais soluções sólidas de $x = 0,01$ mol, $0,06$ mol e $0,1$ mol apresentaram resultados superiores em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, muito provavelmente atribuído ao decréscimo no valor de E_{gap} com a inserção de íons Cu^{2+} (LICURGO; DE ALMEIDA NETO; PAES JUNIOR, 2020) na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AYAPPAN *et al.*, 2021; TRENCH *et al.*, 2020). Também é possível notar incremento da capacidade adsorptiva das soluções sólidas de até $14,70\%$ para $x = 0,1$ mol em relação a $8,55\%$ do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, induzida pelo maior número de defeitos cristalinos (KHAN *et al.*, 2019), corroborando com as observações realizadas em seções anteriores. Esses resultados preliminares confirmam que, a eficiência da atividade fotocatalítica é promovida mediante a formação de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol).

Tabela 18. Resultado dos experimento fotocatalíticos de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol)

$\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	Ads. (%)	Degr. (%)	Res. (%)	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
$x = 0,00$	8,55	34,64	65,35	2,99	231,82
$x = 0,01$	5,31	35,85	64,14	3,20	216,61
$x = 0,02$	9,26	52,68	47,31	5,76	120,34
$x = 0,06$	10,80	35,04	64,95	3,01	230,28
$x = 0,10$	14,70	41,21	58,78	3,61	192,01
Fotólise	-	12,92	87,07	1,03	672,96

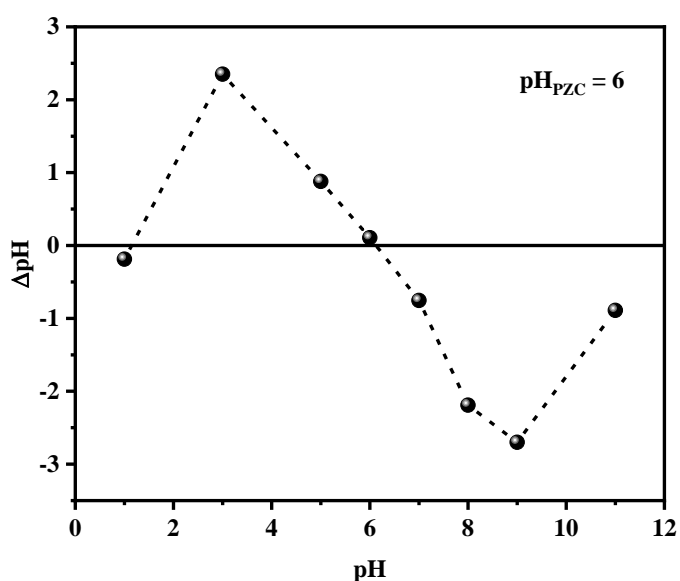
Legenda: Ads. – Adsorção; Degr. – Taxa de degradação; Res. – Residual; k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

5.7.2 Influência do pH no ponto de carga zero da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) e pH na fotodegradação

Em conformidade com os resultados mais promissores, é imperativo a seleção do fotocatalisador $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) para a continuidade dos estudos de fotocatalise. Para tanto, investigou-se a influência do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) de $x = 0,02$ mol, o qual constitui um dos fatores mais importantes no entendimento da relação entre o fotocatalisador e as moléculas alvo (ABBAS, 2021; KHAN *et al.*, 2019), nesse caso, o corante RhB.

A Figura 35 revela o ΔpH da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) no intervalo de pH entre 1 e 11. A partir desta e acima da linha zero de ΔpH , a superfície do catalisador encontra-se negativamente carregada com valor máximo de pH 3, o qual irá favorecer por atração eletrostática, a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, no intervalo de pH entre 6,3 e 11, o ΔpH é predominantemente negativo, com valor máximo de pH igual a 9. Conseqüentemente, o catalisador possui superfície positivamente carregada, portanto, espera-se nesse intervalo maiores adsorções de espécies aniônicas (NIZAM *et al.*, 2021).

Figura 35. ΔpH vs. pH inicial e pH_{PZC} de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol)

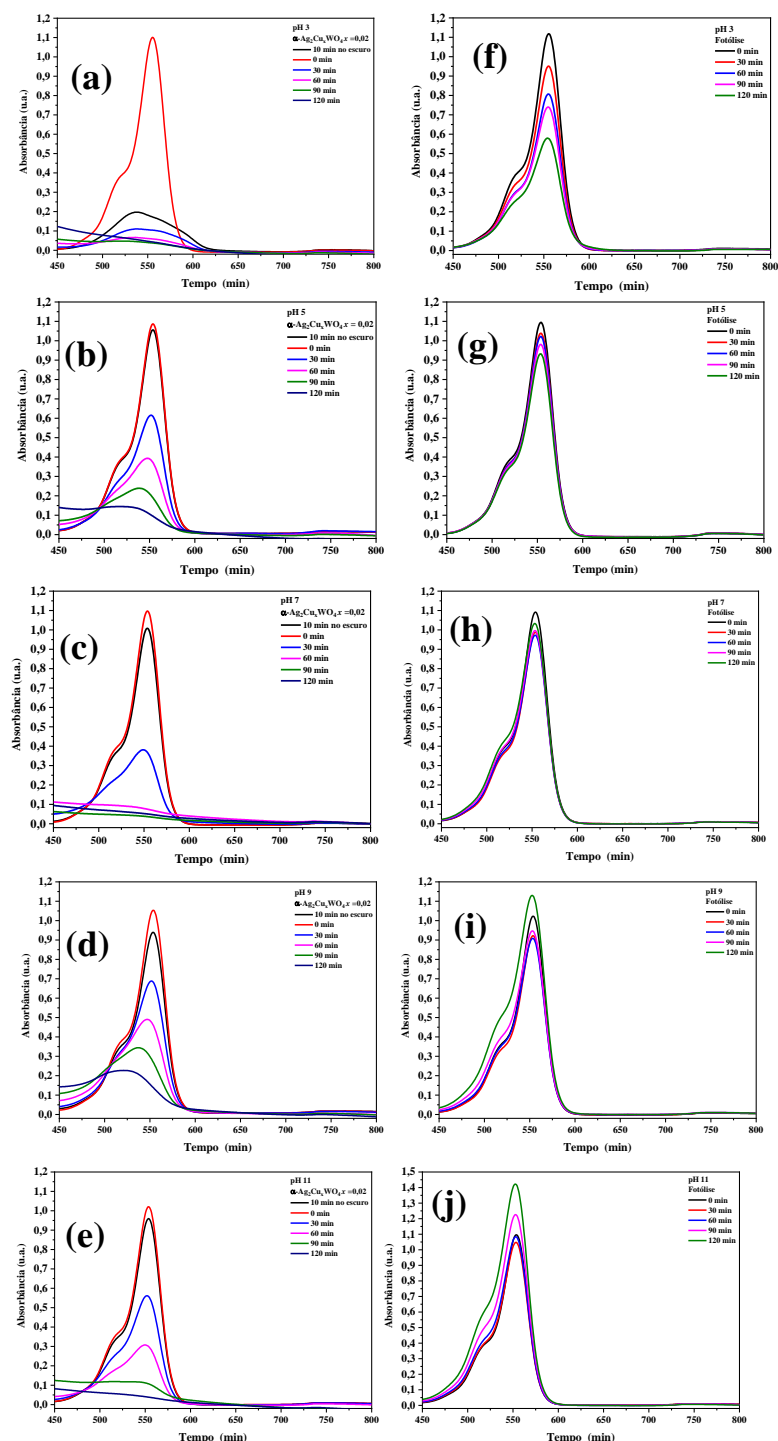


A neutralidade superficial para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) encontra-se em $\text{pH} \cong 6,1$, dessa forma, é estabelecido equilíbrio entre as cargas positiva e negativas. A variação do pH inicial da solução de RhB estimula a produção de diferentes espécies iônicas, sob condições de pH entre 1–3, o RhB está em sua forma de cátion RhBH^+ , em $\text{pH} > 4$ encontra-se em sua forma zwitteriônica ($\text{pK}_a = 3,7$) com as cargas negativas e positivas localizadas nos grupos xantenos ($=\text{N}^+$) e carboxílicos (COO^-), podendo formar dímeros em concentrações acima de $7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (RAO *et al.*, 2020).

A Figura 36 (a-j) revela os resultados fotocatalíticos realizados sob a influência de diferentes valores iniciais de pH. A Figura 37 (a-d), os valores extraídos dos espectros da Figura 36. Como esperado, na Figura 36 e 37 em (a) há uma elevada taxa de adsorção de moléculas de RhB na superfície do fotocatalisador correspondente a 82,1% por conta do ΔpH da solução em pH 3 ser maior do que o pH_{PZC} . Em contrapartida, para os valores de pH 5; 7; 9 e 11 as taxas de adsorção foram 2,84%, 8,12%, 10,82% e 6,00%, respectivamente. Apesar da curva C/C_0

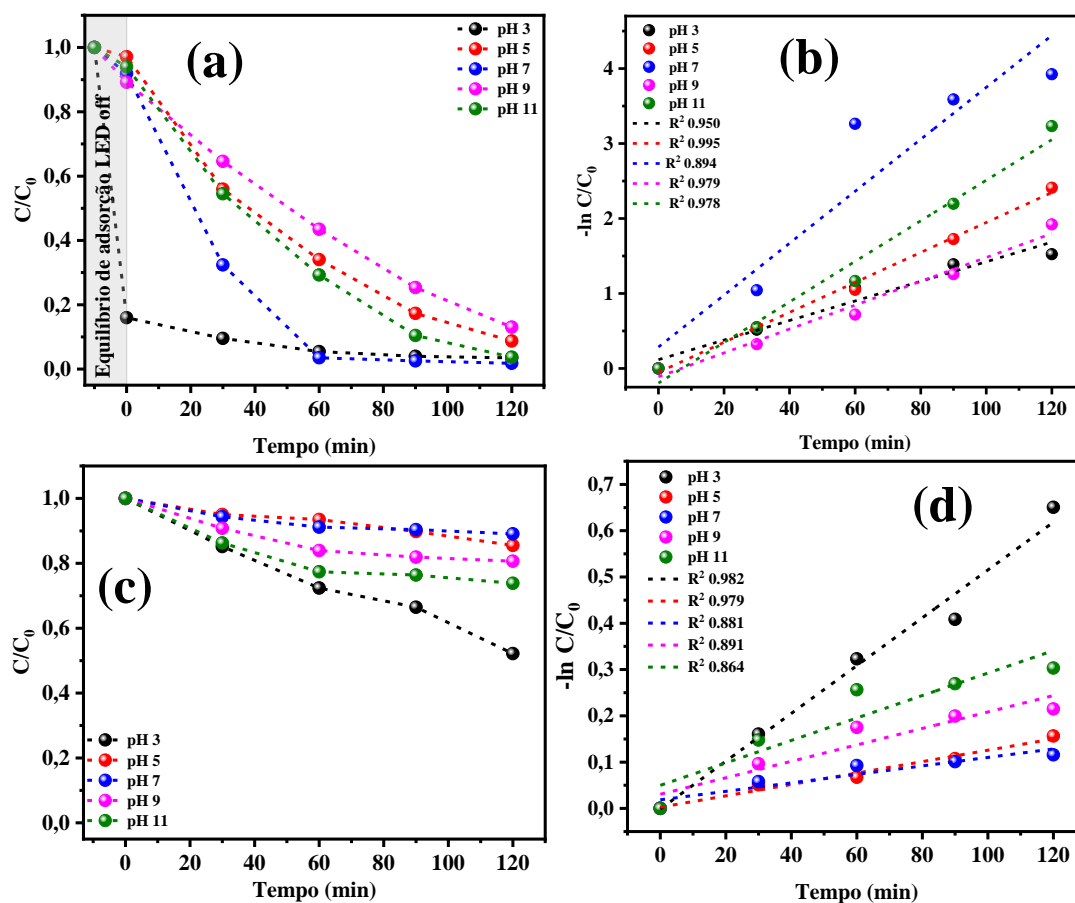
para o pH 3 apresentar maior taxa de adsorção antes da irradiação dos LEDs, após o período de adsorção é perceptível a redução da atividade oxidativa. Distintivamente em pH 7, a curva C/C_0 revela expressiva capacidade oxidativa, obtendo-se ao final 98,18% de degradação e adsorção moderada. Comparativamente, para os valores de pH 5, 9 e 11, as taxas de degradação foram 91,27%, 86,93% e 96,29%, respectivamente, conforme resumido na Tabela 19.

Figura 36. Espectros UV-Vis obtidos em diferentes valores iniciais de pH para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) em (a-e) e em comparação fotólise (f-j)



Em comparação, as Figuras 36 (f-i) e 37 (c-d) revelam os resultados de fotólise obtidos nas mesmas condições experimentais, porém, apenas sob a influência da irradiação dos LEDs azuis, ou seja, na ausência de fotocatalisador. De acordo com valores expostos na Tabela 19, em pH 3 acontece a maior degradação das moléculas de RhB, sugerindo por exemplo, a conversão de H^+ para radicais H^\bullet . De maneira subsequente, os radicais H^\bullet atacam os grupos cromóforos do corante resultando em colapso da cadeia carbônica.

Figura 37. Resultados de C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ para $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) em (a-b) e para fotólise em (c-d) sob irradiação de LED's em diferentes condições iniciais de pH



A Tabela 19 resume os valores de constante aparente de velocidade e tempos de meia-vida para todos os experimentos de fotocatalise envolvendo os estudos de pH, extraídos da Figura 36 (a-j). A partir destes resultados, podemos destacar a apreciável performance fotocatalítica do $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) em pH 7, no qual possui k_{app} e $t_{1/2}$ de $3,46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e 20,03 min, respectivamente e, portanto, 10,61 vezes mais eficaz em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e 37,77 vezes mais eficaz em comparação à fotólise sob as mesmas condições experimentais.

Tabela 19. Resultados da degradação fotocatalítica do RhB em diferentes valores de pH utilizando α -Ag_{2-x}Cu_xWO₄ ($x = 0,02$ mol) e fotólise em comparação.

α -Ag _{2-x} Cu _x WO ₄ ($x = 0,02$ mol)				Fotólise		
pH	Degr. (%)	k_{app} 10 ⁻² (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	Degr. (%)	k_{app} (10 ⁻³ min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
3	95,51	1,31	52,91	47,83	5,16	134,33
5	91,27	2,00	34,65	14,48	1,23	563,53
7	98,18	3,46	20,03	10,93	9,16	756,71
9	86,93	1,59	43,59	19,34	1,78	389,40
11	96,29	2,71	25,57	26,15	2,43	285,24

Legenda: Degr. – Taxa de degradação; k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

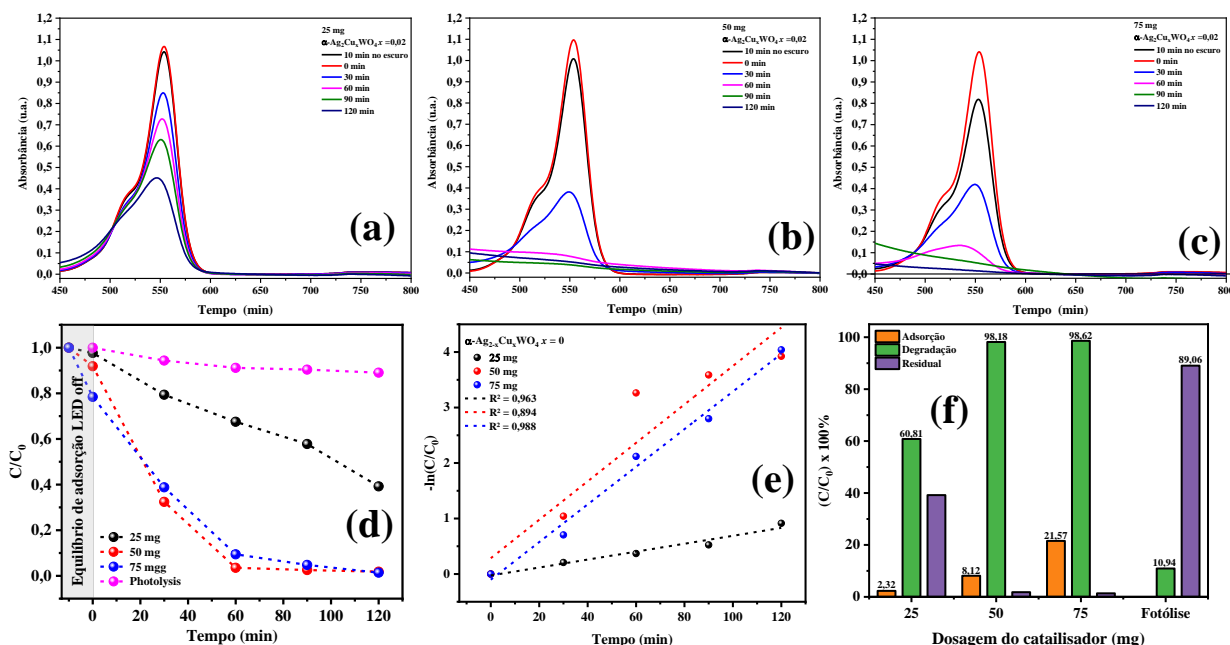
5.7.3 Efeito da dosagem do catalisador

O estudo da dosagem de catalisadores na degradação fotocatalítica de poluentes persistentes é bastante conhecido por ser um dos parâmetros mais relevantes, no qual deve-se encontrar a quantidade ideal para a devida descontaminação. Para tanto, investigamos a dosagem do catalisador no alcance de 25 mg a 75 mg, conforme exibido na Figura 38 (a-c), com o fito de determinar a quantia mínima efetiva de catalisador na degradação fotocatalítica do RhB, pois, conforme ressaltado por Abreu *et al.* (2022), o despejo inadequado de materiais baseados em prata, especificamente Ag₂WO₄ devido às suas amplas funcionalidades, aplicações e crescentes investigações, está se tornando uma fonte negligenciada de contaminação.

De acordo com a Figura 38 (f), antes da irradiação dos LEDs, as taxas de adsorção do RhB no equilíbrio de adsorção/dessorção utilizando 25 mg, 50 mg e 75 mg foram respectivamente, 2,32%, 8,12% e 21,57%. O incremento nos valores de adsorção pode ser atribuído ao aumento do número de sítios disponíveis na superfície do catalisador, conseqüentemente, aumentando a quantidade de moléculas de RhB adsorvidas por atração eletrostática (DAHIYA; PATEL, 2021; TOMKE; RATHOD, 2021). Entretanto, apesar do aumento da capacidade adsorviva acompanhar o aumento da dosagem do catalisador, a diferença na taxa de degradação entre a dosagem de 50 mg e 75 mg é de apenas 0,44% enquanto

a diferença na taxa de degradação entre as dosagens de 25 mg e 50 mg é de 37,37%. Logo, a dosagem otimizada de catalisador corresponde a 50 mg.

Figura 38. Resultados para diferentes dosagens de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol). 25 mg em (a), 50 mg em (b) e 75 mg em (c) e C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ em (d-e) e $C/C_0 \times 100\%$ em (f)



Conforme destacado por Sousa *et al.* (2020) e por Zhang *et al.* (2021c), elevadas dosagens de catalisador são capazes de prejudicar negativamente a transmitância da luz, diminuindo, por consequência, a eficiência fotocatalítica na oxidação de poluentes orgânicos devido a saturação dos sítios ativos na superfície do catalisador, opacidade da solução de RhB e menor absorção de fótons pelo fotocatalisador. A Tabela 20 resume os resultados de adsorção (%), degradação (%), residual (%), k_{app} e $t_{1/2}$ para todos os experimentos de dosagem do catalisador.

Tabela 20. Resultado dos experimento fotocatalíticos de dosagem de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol)

Fotocatalisador	Dosagem (mg)	Ads. (%)	Degr. (%)	Res. (%)	k_{app} (10^{-3}min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
$x = 0,02$ mol	25	2,32	60,81	39,23	7,15	96,94
	50	8,12	98,18	1,82	34,62	20,03
	75	21,57	98,62	1,38	33,94	20,44
Fotólise	-	-	10,91	89,12	0,916	756,71

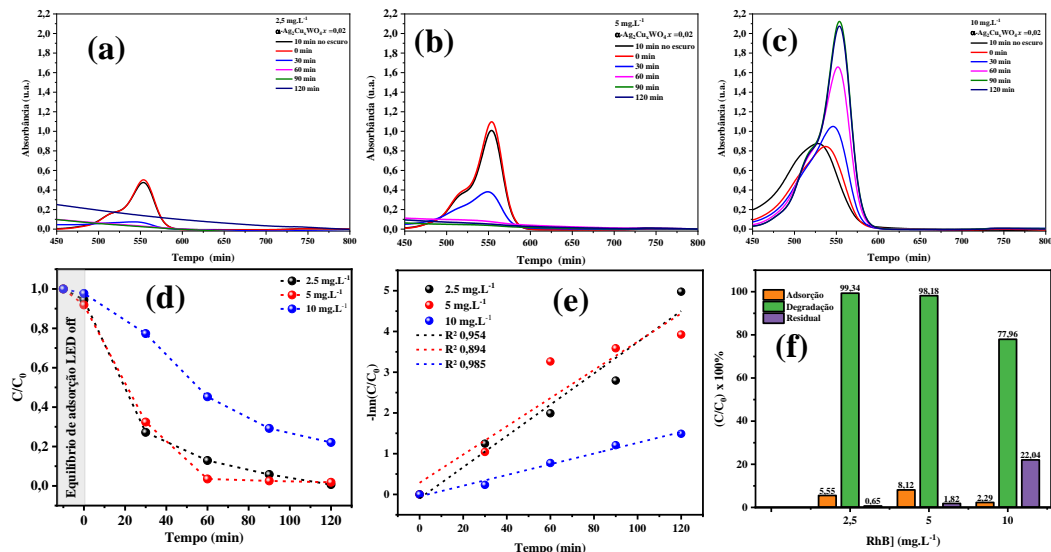
Legenda: Ads. – Adsorção; Degr. – Taxa de degradação; Res. – Residual; k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

Baseados nos resultados expostos na Tabela 20, é claramente perceptível os valores correspondentes de k_{app} para as dosagens de 25 mg, 50 mg e 75 mg iguais a $7,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $34,62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $33,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, bem como seus respectivos $t_{1/2}$ equivalentes a 96,94 min, 20,03 min e 20,44 min. Portanto, utilizando 50 mg, a oxidação das moléculas de RhB é $\sim 4,87$ vezes mais eficaz em comparação ao uso de 25 mg, enquanto a utilização de 75 mg é apenas 1,02 vezes mais rápida, porém, com menor custo-benefício em comparação a performance com 50 mg do fotocatalisador.

5.7.4 Efeito da concentração inicial da solução de RhB

A performance fotocatalítica da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02 \text{ mol}$) foi avaliada variando-se a concentração inicial de RhB ($2,5 \text{ mg.L}^{-1}$; 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1}) mantendo-se constante a dosagem (50 mg) do fotocatalisador, pH 7 e volume de 50 mL a temperatura ambiente. A Figura 39 (a-c) revela os espectros UV-Vis das referidas concentrações com absorções máximas em 0,5; 1,1 e 2,1, enquanto (d-f) ilustram os resultados de C/C_0 , taxa de degradação e resíduo dos experimentos fotocatalíticos com diferentes concentrações de RhB. Em (d) a ocorrência da degradação total em 120 min do corante nas concentrações de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e 5 mg.L^{-1} sob irradiação de LEDs. As taxas de degradação para as concentrações de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} foram 99,34%, 98,18% e 77,96%, respectivamente, e suas taxas de adsorção foram correspondentes a 5,55%, 8,12% e 2,29% (f).

Figura 39. Resultados para diferentes concentrações iniciais de RhB. $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em (a), 5 mg.L^{-1} em (b) 10 mg.L^{-1} em (c), C/C_0 e $-\ln(C/C_0)$ em (d-e) e $C/C_0 \times 100\%$ em (f)



A Tabela 21 confirma a ordem decrescente da k_{app} , conforme aumento da concentração inicial do corante RhB de $3,83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($2,5 \text{ mg.L}^{-1}$) $>$ $3,46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (5 mg.L^{-1}) $>$ $1,32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A diminuição da atividade fotocatalítica para concentrações superiores a 5 mg.L^{-1} pode estar associada a diversos fatores, dentre os quais vale destacar: (i) as elevadas concentrações de RhB diminuem os sítios disponíveis na superfície do fotocatalisador; (ii) a coloração rosa forte da solução do corante diminui a absorção de fótons na superfície do fotocatalisador e (iii) possível ocorrência de interações eletrostáticas das moléculas de RhB com grupos carboxílicos (LOPS *et al.*, 2019).

Tabela 21. Resultados dos experimentos fotocatalíticos para diferentes concentrações iniciais de RhB

$C_{0[\text{RhB}]}$ (mg.L^{-1})	Ads. (%)	Degr. (%)	Res. (%)	k_{app} (10^{-2} min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
2,5	5,55	99,34	0,65	3,83	18,09
5	8,12	98,18	1,82	3,46	20,03
7,5	2,29	77,96	22,04	1,32	52,51

Legenda: Ads. – Adsorção; Degr. – Taxa de degradação; Res. – Residual; k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

O decréscimo da atividade fotocatalítica conforme o incremento do corante RhB é bem reportado na literatura, conforme enunciado por Al-kahtani (2017), uma possível explicação para esse comportamento está relacionado com a redução da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do fotocatalisador conforme o incremento da concentração do corante. À medida em que o número de moléculas de RhB adsorvidas na superfície do catalisador aumenta, o número de sítios ativos para a adsorção de $\bullet\text{OH}$ diminui drasticamente. A transmitância da solução também diminui com o aumento da concentração de RhB, ocasionando menor absorção de fótons na superfície do fotocatalisador responsáveis por gerar e/ou ativar os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$. Portanto, um elevado número de moléculas de RhB adsorvidos na superfície do fotocatalisador irá inibir a reação direta entre os radicais e o corante (NEENA *et al.*, 2018).

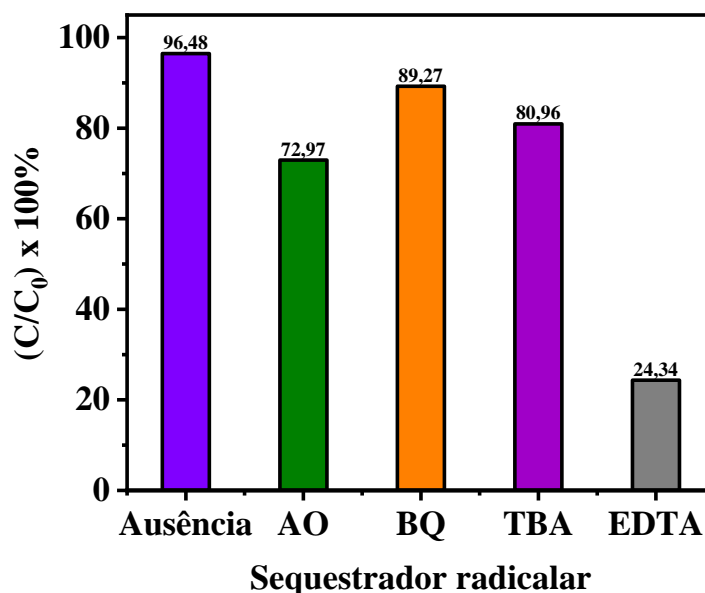
5.7.5 Efeito dos sequestradores radicalares

As investigações acerca dos sequestradores radicalares foram realizadas com o intuito de determinar a contribuição efetiva de cada espécie reativa do oxigênio fotogeradas a partir do par e^-/h^+ na oxidação do corante RhB. Nesse estudo, AO, BQ, TBA e EDTA foram utilizados

como sequestradores para os h^+ , radicais $O_2^{\bullet-}$, $\bullet OH$ e e^- , respectivamente. Conforme ressaltado na seção 4.2.9 de ensaios fotocatalíticos.

A Figura 40 revela a atividade da solução sólida $\alpha-Ag_{2-x}Cu_xWO_4$ ($x = 0,02$ mol) perante a ação de vários sequestradores radiculares. Baseados nos resultados dos ensaios exibidos na Figura 40 é notável o decréscimo causado pelos sequestradores radiculares em comparação com o ensaio na ausência de sequestradores (taxa de degradação 96,48%). Dentre os sequestradores radiculares, os resultados de AO (72,97%) e EDTA (24,34%) são mais expressivos em comparação aos sequestradores BQ (89,27%) e TBA (80,96%). Portanto, esses resultados indicam que os h^+ e e^- possuem papel fundamental no processo oxidativo do corante. Também é possível notar que os radicais $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OH$ contribuem parcialmente para a degradação, como houve a inibição do par e^- / h^+ , a participação desses dois radicais fica mais evidente, uma vez que a recombinação dos transportadores de carga é atrasada promovendo a participação dos e^- foto gerados produzindo radicais $O_2^{\bullet-}$ (GOVINDARAJ *et al.*, 2020).

Figura 40. Influência dos sequestradores radiculares na fotodegradação do corante RhB



Os resultados apresentados na Figura 40 sugerem que a absorção do fóton na solução sólida $\alpha-Ag_{2-x}Cu_xWO_4$ ($x = 0,02$ mol) ocorre através da excitação de e^- da VB para a CB. Simultaneamente, h^+ são foto gerados na VB. Portanto, na CB o e^- pode migrar para a superfície do fotocatalisador onde será capturado por moléculas de oxigênios adsorvidas resultando em radicais $O_2^{\bullet-}$. Por outro lado, os h^+ foto gerados na VB promovem a oxidação de moléculas de H_2O adsorvidas a íons $\bullet OH$ H^+ . Paralelamente, reações secundárias podem ocorrer, isto é,

oxidação direta das moléculas de RhB adsorvidas na superfície do fotocatalisador, oxidação de íons hidróxidos a radicais hidroxilas pelos h^+ e formação de peróxido de hidrogênio a partir dos radicais superóxidos e íons hidrônios.

Para compostos baseados em Ag, é comum observar a redução para prata metálica (Ag^0) em diversos trabalhos na literatura. A Ag^0 na superfície do fotocatalisador aumenta a performance fotocatalítica do semicondutor e promove o efeito de ressonância plasmônica de superfície. Porém, graus elevados de redução a prata metálica na estrutura tendem a causar também a redução da atividade fotocatalítica do semicondutor em mais de um ciclo (MARIMUTHU *et al.*, 2020; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ; HERNÁNDEZ-GORDILLO, 2019; ZIASHAHABI *et al.*, 2019).

5.7.6 Reuso e estabilidade do catalisador

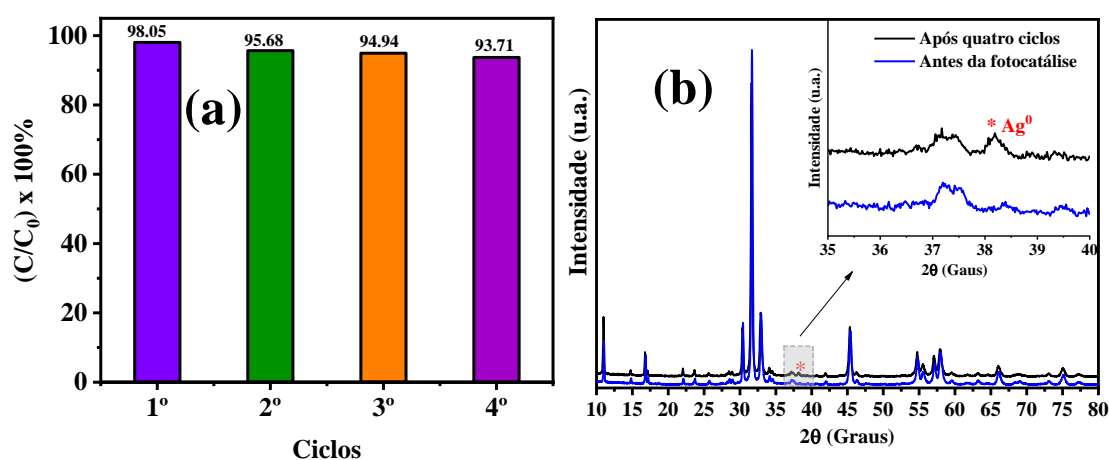
Do ponto de vista industrial e tecnológico o custo-benefício relacionados com a reciclagem e regeneração de catalisadores é extremamente importante. Particularmente para compostos baseados em prata, o estresse oxidativo reacional pode causar instabilidade estrutural, então, o reuso é utilizado de modo a avaliar a atividade fotocatalítica durante vários ciclos. Nesse estudo, para estimar a reciclagem e estabilidade da solução sólida como catalisador, esta, foi testada em quatro ciclos subsequentes de experimentos fotocatalíticos, conforme exibido na Figura 41 (a-b).

Na Figura 41 (a) podemos notar que a taxa de degradação para os quatro ciclos consecutivos foi, respectivamente, 98,05%, 95,68%, 94,94% e 93,71%. A perda na atividade fotocatalítica após o primeiro ciclo pode ser atribuída a diversos fatores, a saber: (i) possível perda de massa do catalisador durante a recuperação do sólido; (ii) diminuição dos sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador e (iii) autodepreciação através da redução dos átomos de Ag a Ag^0 presentes na estrutura. Apesar de observado decréscimo na performance fotocatalítica, ainda é desprezível quando em comparação com a literatura, considerando assim esse material com um bom custo-benefício bastante pronunciado.

Govindaraj *et al.* (2020), obtiveram WO_3 via método hidrotermal com assistência de Na_2SO_4 como agente de direção estrutural a $140^\circ C$ durante 6 h e testaram sua estabilidade e ciclagem frente ao corante RhB durante 4 ciclos fotocatalíticos. O catalisador obtido por eles alcançou máxima eficiência de 85,8%, contudo, após os ciclos ou um decréscimo de apenas 6,3

% resultando em 79,5% de eficiência. Com isso podemos observar que, mesmo não sendo extremamente eficiente, o catalisador obtido pelos referidos pesquisadores possui elevada estabilidade. A Figura 41 (b) apoia a hipótese da elevada estabilidade da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol), na qual, revela os difratogramas do catalisador antes e após os quatro ciclos com perfil de difração semelhante, onde o pico característico em 2θ 38° , porém com intensidade relativamente baixa é atribuído a prata metálica, confirmando então a elevada estabilidade da solução sólida e atividade fotocatalítica durante os 4 ciclos.

Figura 41. Reuso e estabilidade da solução $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) obtidos durante quatro ciclos em (a) e difratogramas antes e após os ciclos de reuso em (b)



5.7.7 Proposta de mecanismo fotocatalítico

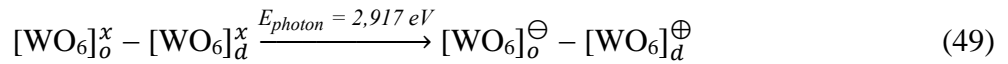
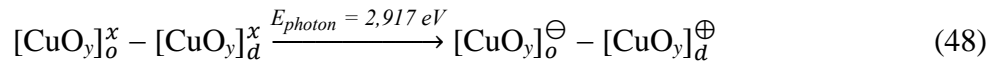
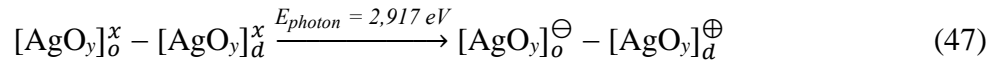
Com embasamento nas investigações estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas, elaborou-se um esquema representativo do mecanismo fotocatalítico, conforme ilustrado na Figura 42.

O $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) é formado por *clusters* neutros do tipo $[\text{AgO}_y]^x$, $[\text{CuO}_y]^x$ e $[\text{WO}_6]^x$, $y = 2, 4, 6$ ou 7 . De acordo com a literatura, a absorção de fótons, por irradiação de LEDs azuis ($E_{\text{photon}} = 2,917$ eV / λ 425 nm), é capaz de formar o par e^-/h^+ . Esse processo é majoritariamente permitido devido a presença de distorções, defeitos e vacâncias inerentes à substituição de átomos de Ag por átomos de Cu na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Quando a solução sólida é irradiada pelos LEDs azuis, os *clusters* $[\text{AgO}_y]^\oplus$, $[\text{CuO}_y]^\oplus$ e $[\text{WO}_6]^\oplus$ carregados positivamente na VB são formados e estes, agem como h^+ , enquanto os *clusters* $[\text{AgO}_y]^\ominus$, $[\text{CuO}_y]^\ominus$ e $[\text{WO}_6]^\ominus$ na CB atuam como e^- , de acordo com a seguinte Equação:

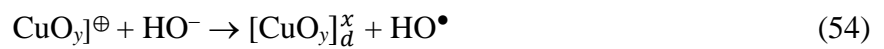
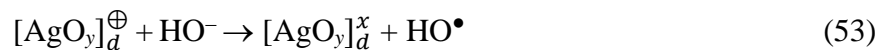
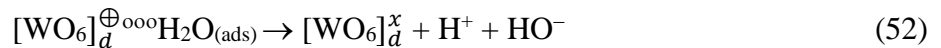
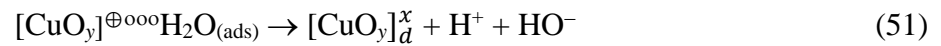
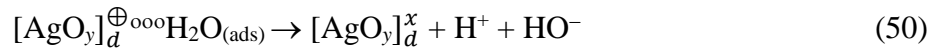


Portanto, a criação de subníveis energéticos, inserção de níveis intermediários e/ou de impurezas nas VB e CB estão de acordo com os resultados de UV-Vis DRS. Conseqüentemente, é observado aumento considerável tanto na absorção de fótons na região visível quanto da performance fotocatalítica da solução sólida $x = 0,02$ mol em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, principalmente associados a polarização dos *clusters* distorcidos $[\text{AgO}_y]_d^x$, $[\text{CuO}_y]_d^x$, $[\text{WO}_6]_d^x$ e ordenados $[\text{AgO}_y]_o^x$, $[\text{CuO}_y]_o^x$ e $[\text{WO}_6]_o^x$.

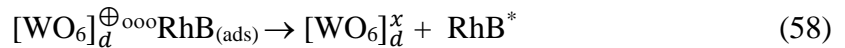
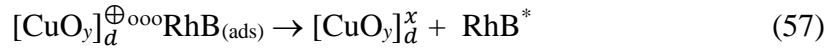
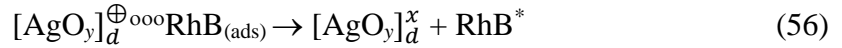
Através da absorção da luz visível dos LEDs azuis, a formação do par elétron (\ominus) / buraco (\oplus) fotogerados pode ocorrer de acordo com as seguintes equações:



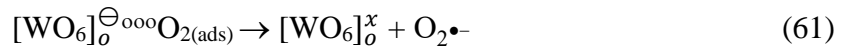
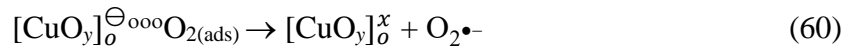
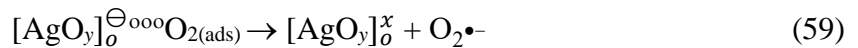
Os *clusters* $[\text{AgO}_y]^\oplus$, $[\text{CuO}_y]^\oplus$ e $[\text{WO}_6]^\oplus$ localizados na VB com potencial estimado de $E_{\text{VB}} = 3,0012 \text{ eV}$ possuem energia favorável para a oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície a íons OH^- e H^+ , conforme ilustrado pelas Equações (50-55):



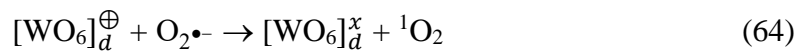
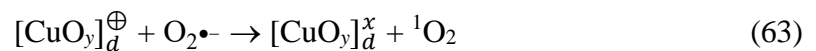
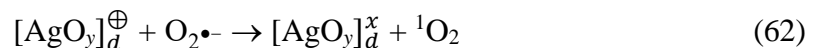
Conforme observado pelos experimentos fotocatalíticos empregando os sequestradores radicalares na Figura 40, os buracos (\oplus) fotogerados são as espécies predominantes e participam oxidando direta e efetivamente as moléculas de RhB, conforme representados nas Equações (56-58):



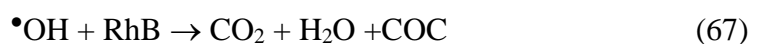
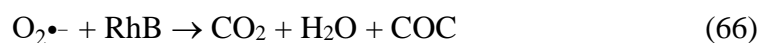
Adicionalmente, na CB, os *clusters* ordenados $[\text{AgO}_y]^\ominus$, $[\text{CuO}_y]^\ominus$ e $[\text{WO}_6]^\ominus$ com $E_{\text{CB}} = 0,012$ eV. Portanto, se há elétrons localizados na CB, eles podem interagir com as moléculas de oxigênio adsorvidos na superfície obtendo radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$, representados pelas Equações (59-61):



A formação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) com elevado potencial oxidante (2,42 eV vs. NHE), conforme expresso na Tabela 5, pode ocorrer pela oxidação dos radicais superóxidos através dos buracos na VB, conforme representado nas Equações (62-64):



Finalmente ocorrendo a desmetilação, clivagem dos grupos cromóforos e mineralização das moléculas de RhB a compostos orgânicos incolores (COC) e de menor massa molecular (H_2O , CO_2 etc.), como ilustrado nas Equações (65-67):

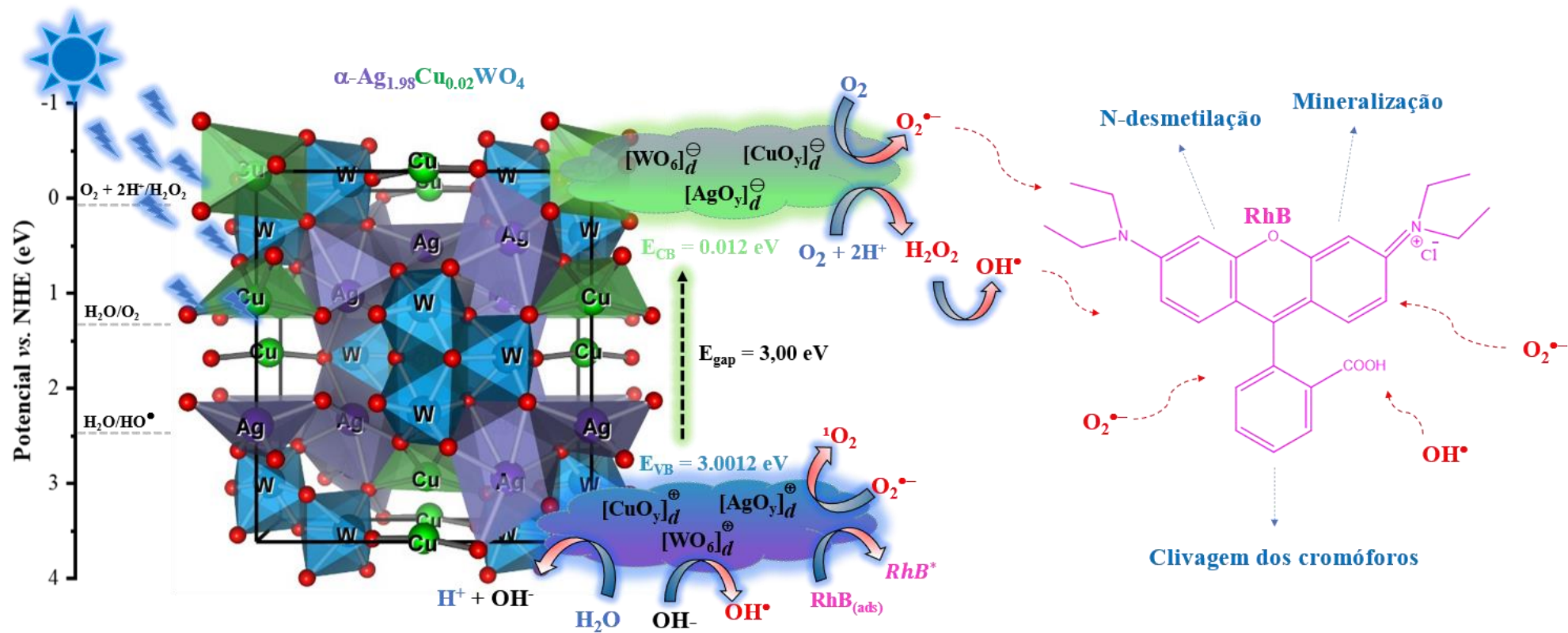


Correlacionando todas as ferramentas e técnicas em conjunto com os experimentos de fotocatalise heterogênea empregadas nessa dissertação, podemos sugerir que o aprimoramento da performance fotocatalítica da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) é devido a combinação de alguns fatores, tais como: (i) a presença de vacâncias e distorções dos ângulos e comprimento de ligações dos *clusters* $[\text{AgO}_y]$, $[\text{CuO}_y]$ e $[\text{WO}_6]$, os quais levaram a criação de níveis intermediários de energia entre as VB e CB; (ii) a diminuição do E_{gap} com absorção favorável a região visível do espectro, ocasionando em maior absorção através da irradiação dos LED azuis; (iii) a evolução estrutural com o incremento de íons Cu^{2+} favorecendo maior e efetiva interação com as moléculas de RhB na superfície dos cristais e (v) elevada estabilidade após 4 ciclos de uso consecutivos.

5.7.8 Comparação da performance fotocatalítica com a literatura

Em face ao exposto, as propriedades físico-químicas como estabilidade e eficiência catalítica possuem papel fundamental na correlação e opção entre materiais com excelente relação custo-benefício, materiais aptos a serem produzidos em escala industrial e catalisadores energeticamente ineficientes. Por exemplo, a limitação prática à região de trabalho no ultravioleta (UV) de inúmeros catalisadores apresenta-se como uma das maiores desvantagens, sendo bastante onerosas e prejudicial à saúde dos operadores, diferentemente da utilização de luz solar natural ou artificial como fonte de irradiação, as quais apresentam condições amenas de operação, fácil manutenção, considerada como energia limpa e energeticamente eficiente, ainda mais se as instalações da planta de descontaminação forem abastecidas com energia solar e/ou eólica, por exemplo.

Figura 42. Proposta de mecanismo fotocatalítico para fotodegradação do corante RhB baseado nas observações experimentais da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) sob irradiação visível de LED's azuis



A Tabela 22 exibe um resumo de diferentes catalisadores e suas respectivas performances fotocatalíticas na degradação do corante RhB sob irradiação de luz visível. A partir dos dados relacionados Tabela 25 e Figura 41, as soluções sólidas obtidas no presente trabalho e, mais especificamente, a de composição $x = 0,02$ mol é claramente bastante promissora como fotocatalisador sólido, a qual exibe performance fotocatalítica bastante acentuada assim como outros materiais sob condições experimentais semelhantes.

Tabela 22. Comparação dos resultados obtidos com a literatura

Catalisador	Irradiação (λ , nm)	$C_{0[\text{RhB}]}$ (mg.L ⁻¹)	Degr. (%) (tempo)	Referência.
$\alpha\text{-Ag}_{1,98}\text{Cu}_{0,02}\text{WO}_4$	BLED 425	5,00	98,18 (120 min)	⊕
BiOI	RLED 630-660	5,00	83,4 (240 min)	ϕ
CeO ₂	Visível > 420	10,00	15,3 (60 min)	Φ
SrTiO ₃	UV 253	5,00	50,2 (360 min)	Δ
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	Visível > 400	5,00	76 (40 min)	Ξ
$\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	Visível > 400	5,00	16,2 (60 min)	φ
CuWO ₄	Visível > 400	50,00	79,2 (120 min)	ψ

Legenda: $C_{0[\text{RhB}]}$ – Concentração inicial do corante RhB; Degr. (%) – Taxa de degradação.

Referências: ⊕ - Este trabalho; ϕ - (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2016); Φ - (SU *et al.*, 2021a); Δ - (DA SILVA *et al.*, 2016b); Ξ - (SHI *et al.*, 2016); φ - (LI *et al.*, 2018); ψ - (DUTTA *et al.*, 2015)

6. CONCLUSÃO

Após a síntese hidrotermal de 24 h a 140°C e de acordo com os dados de DRX, os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) foram obtidos com elevado grau de pureza, cristalinidade, com ausência de fases secundárias e impurezas associadas aos polimorfos do Ag_2WO_4 .

Os padrões de difração revelam elevada estabilidade para todos os cristais a longo alcance e que estes apresentam estrutura ortorrômbica. Os resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld revelaram a existência de distorções dos comprimentos e ângulos de ligações nos *clusters* $[\text{AgO}_y]\text{-}[\text{WO}_6]$, $y = 2, 4, 6$ ou 7 das soluções sólidas. A substituição dos átomos de prata por átomos de cobre ocorre preferencialmente pelo eixo *a* sobretudo pela substituição dos *clusters* angulares, tetraédricos e octaédricos de Ag originando os *clusters* $[\text{CuO}_y]$, $y = 2, 4$ e 6 .

Os espectros de FTIR e Raman exibem claramente os modos ativos da estrutura $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e as variações dos comprimentos de ligação das soluções sólidas $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01; 0,02; 0,06$ e $0,1$ mol) bem como melhor definição e aparecimento de novos modos evidenciam a incorporação de íons Cu^{2+} na estrutura cristalina do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Os resultados de UV-Vis DRS confirmam a inserção do cobre na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo deslocamento para o vermelho, característico de materiais dopados com cobre e através dos valores de E_{gap} estimados, nota-se que a inserção de íons Cu^{2+} causa expressivo decréscimo no valor de E_{gap} em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, obtendo-se 3,12 eV para $x = 0$ mol e 3,07 eV, 3,00 eV, 3,08 eV e 3,04 eV para $x = 0,01$ mol; 0,02 mol; 0,06 mol e 0,1 mol, respectivamente, os quais sugerem a criação de níveis intermediários atribuídos a presença de defeitos nos *clusters* $[\text{AgO}_y]$ e $[\text{WO}_6]$.

As imagens de MEV revelam que a inserção de cobre na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ causa grande estresse superficial, uma vez que em $x = 0,1$ mol apresenta microcristais de vários tamanhos e formatos. Conforme há o incremento de íons Cu^{2+} , maior é o nível de desorganização e aglomeração estrutural, ocasionando a criação de vários defeitos cristalinos superficiais.

Os espectros de EDS mostram a presença de todos os elementos característicos das soluções sólidas, enaltecendo a elevada pureza dos materiais sem a presença de contaminantes ou fases deletérias.

A distribuição do tamanho de partículas obtidas por DLS revelam que a amostra $x = 0$ mol é bastante polidispersa e heterogênea em tamanho, abrangendo tamanhos de partículas no alcance de 13,5 nm a 5,56 μm . Enquanto as soluções sólidas tendem a formar grandes aglomerados e serem bem distribuídas de forma mais homogênea. Por outro lado, o potencial zeta confirma a natureza aniônica e maior estabilidade da suspensão conforme o incremento de cobre.

Os resultados colorimétricos dão veracidade aos resultados percebidos visualmente e corroboram com as análises de UV-Vis DRS, no qual o incremento de íons Cu^{2+} tende a proporcionar tons mais neutros e escuros pelo deslocamento para o vermelho. O material puro possui coloração bege claro, enquanto os materiais dopados possuem tendência para tons mais amarelos esverdeados.

Os experimentos fotocatalíticos mostram que todas as soluções sólidas obtidas no presente trabalho possuem eficiência superior ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com destaque para a solução sólida de composição $x = 0,02$ mol, a qual revelou que pode ser utilizada em uma ampla faixa de pH mantendo a eficiência acima de 80% e o PZC revelou que este fotocatalisador possui regiões (positiva e negativamente carregadas) dependentes do pH. Ao final e sob as condições ideais, a performance fotocatalítica da solução sólida $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,02$ mol) é bastante superior em comparação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e fotólise, com taxa de degradação e constantes de velocidade 10,61 vezes maior e quando comparado a fotólise, essa revela ser 37,77 vezes mais eficiente.

7. TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos até o momento, considerados inéditos, algumas aplicações e/ou correções podem ser realizadas de modo a preencher certas lacunas e gerar novos resultados, tais como:

- Investigar as condições de síntese ideais – método, tempo, temperatura com o intuito de controlar e/ou direcionar aspectos estruturais, morfológicos e eletrônicos;
- Determinar quantitativamente os teores dos elementos tanto no material puro quanto nas soluções sólidas;
- Investigar o sítio de coordenação e estados de oxidação;
- Correlacionar resultados experimentais com estudos teóricos e computacionais;
- Realizar estudos de fotoluminescência de modo a determinar exatamente as propriedades fotoluminescentes das soluções sólidas;
- Investigar as propriedades eletroquímicas dos materiais através de estudos de impedância eletroquímica e sua aplicabilidade na área de dispositivos de armazenamento de energia, eletrocatalise e eletrodetecção de poluentes orgânicos através da fabricação de eletrodos;
- Investigar a aplicabilidade dos fotocatalisadores na degradação de outros poluentes orgânicos sob irradiação de lâmpadas de xenom ou simulador solar, os quais abrangem toda a faixa composicional do espectro na região visível;
- Investigar a possibilidade de aplicação em células eletroquímicas (PECs) para produção de combustível;
- Como o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta atividade antimicrobiana bastante acentuada, verificar se por meio da inserção do cobre há um sinergismo que seja capaz de ampliar o espectro de ação desse material;
- Através das análises de colorimetria foi possível perceber diferentes tons para as soluções sólidas e possível aplicabilidade na área de revestimentos antimicrobianos e LEDs para ambientes industriais, hospitalares e universitários.
- Investigar a obtenção de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopados, copados ou ainda decorados com metais ainda inexplorados, como Fe, Au, Co, Mg, Ca, Bi, Sr, Mn, dentre outros.

8. REFERÊNCIAS

- A. R. ROBERTSON. Computation of Correlated Color Temperature and Distribution Temperature. **Journal of the Optical Society of America**, v. 58, n. 11, p. 1528–1535, 1968.
- ABBAS, M. Factors influencing the adsorption and photocatalysis of direct red 80 in the presence of a TiO₂: Equilibrium and kinetics modeling. **Journal of Chemical Research**, v. 45, n. 7–8, p. 694–701, 2021.
- ABDOULI, I. *et al.* Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 305, n. December 2021, p. 121051, 2022.
- ABIT. **Cartilha: Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira (Cenários, Desafios, Perspectivas, Demandas)**, 2013. Disponível em: <<http://abit-files.abit.org.br/site/publicacoes/cartilha.pdf>>
- ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
- ABREU, C. B. DE *et al.* Toxicity of α -Ag₂WO₄ microcrystals to freshwater microalga *Raphidocelis subcapitata* at cellular and population levels. **Chemosphere**, v. 288, n. August 2021, p. 9–16, 2022.
- ABUALNAJA, K. M. *et al.* Development of photo-induced Ag⁰/TiO₂ nanocomposite coating for photocatalysis, self-cleaning and antimicrobial polyester fabric. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 1513–1523, 2021.
- ADAM, R. E. *et al.* ZnO/Ag/Ag₂WO₄ photo-electrodes with plasmonic behavior for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **RSC Advances**, v. 9, n. 15, p. 8271–8279, 2019.
- ADEEL, S. *et al.* Sustainable application of natural dyes in cosmetic industry. **Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing**, p. 189–211, 2018.
- AKMAN, B.; ARAS, O. Usability, durability and regeneration of Ag/ZnO coated microreactor for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Molecular Structure**, v. 1251, p. 132003, 2022.
- AL-KAHTANI, A. A. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Wastewater Using Gelatin/CuS/PVA Nanocomposites under Solar Light Irradiation. **Journal of Biomaterials**

and Nanobiotechnology, v. 08, n. 01, p. 66–82, 2017.

AL-MAMUN, M. R. *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

ALDERTON, D. X-Ray Diffraction (XRD). In: **Encyclopedia of Geology**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 520–531.

ALSANTALI, R. I. *et al.* Miscellaneous azo dyes: A comprehensive review on recent advancements in biological and industrial Applications. **Dyes and Pigments**, v. 199, n. December 2021, p. 110050, 2021.

ALTAWELL, N. Machine olfaction device nanostructure coating. In: **Introduction to Machine Olfaction Devices**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 139–157.

ALVAREZ-ROCA, R. *et al.* Selective Synthesis of α -, β -, and γ -Ag₂WO₄ Polymorphs: Promising Platforms for Photocatalytic and Antibacterial Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 1062–1079, 2021.

ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Stabilization of the γ -Ag₂WO₄ metastable pure phase by coprecipitation method using polyvinylpyrrolidone as surfactant: Photocatalytic property. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 14864–14871, 2020.

ANDRÉS, J. *et al.* Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by electron irradiation. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014.

ARIFIN, K. *et al.* Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 7, p. 4998–5024, 2021.

ASSIS, M. *et al.* Unconventional Magnetization Generated from Electron Beam and Femtosecond Irradiation on α -Ag₂WO₄: A Quantum Chemical Investigation. **ACS Omega**, v. 5, n. 17, p. 10052–10067, 2020.

ÁVILA-SÁNCHEZ, M. A. *et al.* Targeted photodynamic therapy using reconstituted high-density lipoproteins as rhodamine transporters. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, n. October, p. 102630, 2021.

AWASTHI, R.; BHUSHAN, B.; KULKARNI, G. T. Concepts of nanotechnology in nanomedicine: From discovery to applications. In: **Targeting Chronic Inflammatory Lung**

Diseases Using Advanced Drug Delivery Systems. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 171–209.

AYAPPAN, C. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of $\text{CaWO}_4/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 104, n. August, 2019.

AYAPPAN, C. *et al.* Copper ions induced $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.12$) solid solutions with favorable sunlight photocatalytic removal of toxic pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 159530, ago. 2021.

BASHIR, N. *et al.* Sodium Doped- V_2O_5 nanorods for visible light irradiated photocatalytic performance for the degradation of Rh-dye. **Ceramics International**, 2021.

BATTULA, H. *et al.* Distinct rhodamine B derivatives exhibiting dual effect of anticancer activity and fluorescence property. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 6, n. January, p. 100026, 2021.

BEHERA, M. *et al.* A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105277, 2021.

BEKHIT, F.; FARAG, S.; ATTIA, A. M. Decolorization and degradation of the Azo dye by bacterial cells coated with magnetic iron oxide nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, n. September, p. 100376, 2020.

BENEDEK, P. *et al.* Low temperature hydrothermal synthesis of battery grade lithium iron phosphate. **RSC Advances**, v. 7, n. 29, p. 17763–17767, 2017.

BETANCUR-RAMÍREZ, K. J. *et al.* Life cycle assessment of an alternative enzymatic-biological treatment for effluents from industrial processing of potatoes. **Journal of Cleaner Production**, v. 324, n. September, 2021.

BHAT, A. P. *et al.* **Doped-TiO₂ and doped-mixed metal oxide-based nanocomposite for photocatalysis.** [s.l.] Elsevier Inc., 2021.

BOMMANA, M. M. *et al.* Nanostructures in pharma: elixir to oral medicine. In: **Nanoparticles in Pharmacotherapy.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 23–44.

BRATSCH, S. G. Revised Mulliken electronegativities 1. Calculation and conversion to pauling units. **Journal of Chemical Education**, v. 65, n. 1, p. 34–41, 1988.

BULL, D. R.; ZHANG, F. Digital picture formats and representations. In: **Intelligent Image and Video Compression**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 107–142.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Technology—Principles and Applications. **Handbook of Hydrothermal Technology**, p. 1–49, 2013.

CAMPOS, W. E. O. *et al.* Layered double hydroxides as heterostructure LDH@Bi₂WO₆ oriented toward visible-light-driven applications: synthesis, characterization, and its photocatalytic properties. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, n. 0123456789, ago. 2020.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, 2012a.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, out. 2012b.

CHANG, S. *et al.* DDT exposure in early childhood and female breast cancer: Evidence from an ecological study in Taiwan. **Environment International**, v. 121, n. July, p. 1106–1112, 2018.

CHINNATHAMBI, A. Synthesis and characterization of spinel FeV₂O₄ coupled ZnO nanoplates for boosted white light photocatalysis and antibacterial applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 890, p. 161742, 2022.

CHOUDHURY, A. K. R. Instrumental measures of whiteness. In: **Principles of Colour and Appearance Measurement**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 344–374.

CLOGSTON, J. D.; PATRI, A. K. Zeta potential measurement. **Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)**, v. 697, p. 63–70, 2011.

COVA, T. F. G. G.; PAIS, A. A. C. C.; SEIXAS DE MELO, J. S. **Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: Procedure and details** **Scientific Reports**, 2017.

DA SILVA, L. F. *et al.* A novel ozone gas sensor based on one-dimensional (1D) α -Ag₂WO₄ nanostructures. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4058–4062, 2014.

DA SILVA, L. F. *et al.* 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, 2016a.

DA SILVA, L. F. *et al.* An Understanding of the Photocatalytic Properties and Pollutant Degradation Mechanism of SrTiO₃ Nanoparticles. **Photochemistry and Photobiology**, v. 92, n. 3, p. 371–378, maio 2016b.

DA SILVA SOUSA, G. *et al.* Rietveld Refinement, Morphology, and Optical and Photoluminescence Properties of a β -Ag_{1.94}Cu_{0.06}MoO₄ Solid Solution . **Inorganic Chemistry**, 2022.

DAHIYA, A.; PATEL, B. K. Photocatalytic degradation of organic dyes using heterogeneous catalysts. In: **Photocatalytic Degradation of Dyes**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 43–90.

DAI, H. *et al.* Boron difluoride formazanate dye for high-efficiency NIR-II fluorescence imaging-guided cancer photothermal therapy. **Chinese Chemical Letters**, n. xxxx, dez. 2021.

DE FOGGI, C. C. *et al.* Unveiling the role of β -Ag₂MoO₄ microcrystals to the improvement of antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 111, n. February, p. 110765, 2020.

DE GISI, S. *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.

DEDIJER, S. *et al.* Ink - Jet imprints in just noticeable color difference evaluation. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 49, n. May, p. 140–147, 2017.

DEEKSHITHA; SHETTY K., V. Solar light active biogenic titanium dioxide embedded silver oxide (AgO/Ag₂O@TiO₂) nanocomposite structures for dye degradation by photocatalysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 132, n. May, p. 105923, 2021.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

DEWIL, R. *et al.* New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DEY, D. *et al.* Electrically Doped Nanoscale Devices Using First-Principle Approach: A Comprehensive Survey. **Nanoscale Research Letters**, v. 16, n. 1, 2021.

DHARA, A. K.; MAITY, S.; DHAR, B. B. Visible-light-mediated synthesis of substituted phenazine and phenoxazinone using eosin y as a photoredox catalyst. **Organic Letters**, v. 23,

n. 9, p. 3269–3273, 2021.

DO AMARAL, M. C. *et al.* Industrial textile recycling and reuse in Brazil: Case study and considerations concerning the circular economy. **Gestao e Producao**, v. 25, n. 3, p. 431–443, 2018.

DURMUS, D. Correlated color temperature: Use and limitations. **Lighting Research and Technology**, n. July, 2021.

DUTTA, D. P. *et al.* Selective sorption and subsequent photocatalytic degradation of cationic dyes by sonochemically synthesized nano CuWO₄ and Cu₃Mo₂O₉. **RSC Advances**, v. 5, n. 115, p. 94866–94878, 2015.

EPPSTEIN, R.; CASPARY TOROKER, M. On the Interplay Between Oxygen Vacancies and Small Polarons in Manganese Iron Spinel Oxides. **ACS Materials Au**, p. acsmaterialsau.1c00051, 27 jan. 2022.

FARHAN HANAFI, M.; SAPAWE, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, n. 2020, p. A141–A150, 2020.

FERMOSO, J.; SÁNCHEZ, B.; SUAREZ, S. Air purification applications using photocatalysis. **Nanostructured Photocatalysts**, n. 2, p. 99–128, 2020.

FERREIRA, S. H. *et al.* High UV and sunlight photocatalytic performance of porous ZnO nanostructures synthesized by a facile and fast microwave hydrothermal method. **Materials**, v. 14, n. 9, 2021.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1 dez. 1994.

FRANCO-PÉREZ, M.; GÁZQUEZ, J. L. Electronegativities of Pauling and Mulliken in Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 123, n. 46, p. 10065–10071, 2019.

FRANCO, J. H. *et al.* Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics. **Ecotoxicology**

and Environmental Safety, v. 160, n. April, p. 114–126, 2018.

FREITAS, L. C. *et al.* From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 169, n. December 2020, 2021.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GALSIN, J. S. Semiconductors. In: **Solid State Physics**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 2–5p. 299–319.

GANIYU, S. O.; SABLE, S.; GAMAL EL-DIN, M. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, n. September 2021, p. 132492, 2022.

GARTMAN, A.; HEIN, J. R. **Mineralization at oceanic transform faults and fracture zones**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

GENTILI, D. *et al.* Polymorphism as an additional functionality of materials for technological applications at surfaces and interfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 9, p. 2502–2517, 2019.

GIANNINI, C. *et al.* Watching nanomaterials with X-ray eyes: Probing different length scales by combining scattering with spectroscopy. **Progress in Materials Science**, v. 112, n. March, p. 100667, 2020.

GNANASEKARAN, L. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using bio-green assisted TiO₂–CeO₂ nanocomposite system. **Environmental Research**, v. 195, n. January, 2021.

GONON, M. Case Studies in the X-ray Diffraction of Ceramics. In: **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 560–577.

GOOSSENS, J. *et al.* **Air pollution and the airways: Lessons from a century of human urbanization** *Atmosphere*, 2021.

GOUVEIA, A. F. *et al.* Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n.

11, p. 5589–5599, 2014.

GOVINDARAJ, T. *et al.* One-pot synthesis of tungsten oxide nanostructured for enhanced photocatalytic organic dye degradation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 20, p. 17535–17549, 2020.

GUO, M. *et al.* Highly active and recyclable CuO/ZnO as photocatalyst for transesterification of waste cooking oil to biodiesel and the kinetics. **Fuel**, v. 315, n. October 2021, p. 123254, 2022.

HADI HASSAN AL-TAAI, S. Ground water: A study of its importance, its sources, and the causes of its pollution. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2021.

HELINSKI, O. K.; POOR, C. J.; WOLFAND, J. M. Ridding our rivers of plastic: A framework for plastic pollution capture device selection. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, n. February, p. 112095, 2021.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

HOUSE, J. E.; HOUSE, K. A. Synthesis and Reactions of Coordination Compounds. In: **Descriptive Inorganic Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 347–370.

HUANG, D. *et al.* An electrochemical sensor based on a porphyrin dye-functionalized multi-walled carbon nanotubes hybrid for the sensitive determination of ascorbic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 841, n. April, p. 101–106, 2019.

HUANG, Z.; YUAN, X.; LIU, X. The key drivers for the changes in global water scarcity: Water withdrawal versus water availability. **Journal of Hydrology**, v. 601, n. January, 2021.

HUERTA-FLORES, A. M. *et al.* Enhanced photoelectrochemical water splitting on heterostructured α -Fe₂O₃-TiO₂:X (X = Co, Cu, Bi) photoanodes: Role of metal doping on charge carrier dynamics improvement. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 410, n. December 2020, p. 1–13, 2021.

HÜESKER, F.; LEPENIES, R. Why does pesticide pollution in water persist? **Environmental Science and Policy**, v. 128, n. November 2021, p. 185–193, 2022.

IVO M. PINATTI *et al.* Low temperature micro Raman and laser induced upconversion and downconversion spectra of europium doped silver tungstate Ag_{2-3x}Eu_xWO₄ nanorods. **Journal**

of **Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 10, p. 7029–7035, 2017.

JACOMACI, N. *et al.* Dielectric behavior of α -Ag₂WO₄ and its huge dielectric loss tangent. **Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 2–11, 2019a.

JACOMACI, N. *et al.* Dielectric Behavior of α -Ag₂WO₄ and its Huge Dielectric Loss Tangents. v. 22, n. 4, p. 2–11, 2019b.

JEDYNAK, K.; WIDEL, D.; RĘDZIA, N. Removal of rhodamine b (A basic dye) and acid yellow 17 (an acidic dye) from aqueous solutions by ordered mesoporous carbon and commercial activated carbon. **Colloids and Interfaces**, v. 3, n. 1, 2019.

JEMAI, R. *et al.* Effects of doping by copper on electrical properties of LaCrO₃ based perovskite. **Ceramics International**, n. November 2021, 2022.

JIA, F. *et al.* The circular economy in the textile and apparel industry: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, 2020.

JING-YU, P. *et al.* **Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment** **Science of the Total Environment**, 2021.

JOHN, D. *et al.* Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate based oxidation using TiO₂-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07451, 2021.

JOSEPH, E.; SINGHVI, G. Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier. In: **Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 91–116.

KHAN, S. *et al.* Effect of Cu²⁺ doping on the physicochemical properties and chromate adsorption capacity of goethite. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 1–12, 2 jan. 2019.

KHARE, T. *et al.* Biologically synthesized nanomaterials and their antimicrobial potentials. In: [s.l: s.n.]. p. 263–289.

KIM, D. W. *et al.* Photophysical and photocatalytic properties of Ag₂M₂O₇ (M=Mo, W). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3867–3872, 2010.

KIRSTEIN, I. V.; GOMIERO, A.; VOLLERTSEN, J. Microplastic pollution in drinking water. **Current Opinion in Toxicology**, v. 28, p. 70–75, 2021.

- KISHOR, R. *et al.* Environment friendly degradation and detoxification of Congo red dye and textile industry wastewater by a newly isolated *Bacillus cohnii* (RKS9). **Environmental Technology and Innovation**, v. 22, p. 101425, 2021.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. [s.l.: s.n.].
- KOWALKIŃSKA, M. *et al.* Scheelite-Type Wide-Bandgap ABO_4 Compounds ($A = Ca, Sr,$ and Ba ; $B = Mo$ and W) as Potential Photocatalysts for Water Treatment. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 46, p. 25497–25513, 2021.
- KRYSTYNIK, P. Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Utilization of Hydroxyl Radical and Singlet Oxygen. In: **Reactive Oxygen Species [Working Title]**. [s.l.] IntechOpen, 2021. v. 32p. 137–144.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82–84, jan. 2008.
- KUMARI, K. *et al.* Engineering the optical properties of Cu doped CeO_2 NCs for application in white LED. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 7482–7488, 2020.
- KURIAN, M. Advanced oxidation processes and nanomaterials - a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, n. November 2020, p. 100090, jun. 2021.
- LAMPHAR, H. *et al.* Light pollution as a factor in breast and prostate cancer. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150918, fev. 2022.
- LANDRIGAN, P. J. *et al.* The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**, v. 391, n. 10119, p. 462–512, fev. 2017.
- LANG, P. F. Fermi energy, metals and the drift velocity of electrons. **Chemical Physics Letters**, v. 770, n. December 2020, p. 138447, 2021.
- LEE, H. **Thermoelectrics: Design and Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- LEMOS, P. S. *et al.* Synthesis and characterization of metastable β - Ag_2WO_4 : An experimental and theoretical approach. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 3, p. 1185–1191, 2016.
- LEVCHUK, I. *et al.* UVA and solar driven photocatalysis with rGO/ TiO_2 /polysiloxane for inactivation of pathogens in recirculation aquaculture systems (RAS) streams. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100243, 2022.

- LI, A. *et al.* Water pollution from food production: lessons for optimistic and optimal solutions. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 40, p. 88–94, 2019.
- LI, C. *et al.* Accurate method for computing correlated color temperature. **Optics Express**, v. 24, n. 13, p. 14066, 2016.
- LI, D. *et al.* Artificial Light Pollution with Different Wavelengths at Night Interferes with Development, Reproduction, and Antipredator Defenses of *Daphnia magna*. **Environmental Science & Technology**, p. acs.est.1c06286, 11 jan. 2022.
- LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.
- LI, L. *et al.* Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, n. August 2019, p. 121211, fev. 2020a.
- LI, M. *et al.* Rhodamine B-based fluorescent probes for molecular mechanism study of the anti-influenza activity of pentacyclic triterpenes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 205, p. 112664, 2020b.
- LI, Q. *et al.* Copper doped hollow structured manganese oxide mesocrystals with controlled phase structure and morphology as anode materials for lithium ion battery with improved electrochemical performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 10975–10984, 2013.
- LI, S. *et al.* Ag₂WO₄ nanorods decorated with AgI nanoparticles: Novel and efficient visible-light-driven photocatalysts for the degradation of water pollutants. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1308–1316, 27 abr. 2018.
- LI, W. *et al.* Defects in complex oxide thin films for electronics and energy applications: Challenges and opportunities. **Materials Horizons**, v. 7, n. 11, p. 2832–2859, 2020c.
- LI, X. C.; ZHOU, M. F. The nature and origin of hydrothermal REE mineralization in the Sin Quyen deposit, northwestern Vietnam. **Economic Geology**, v. 113, n. 3, p. 645–673, 2018.
- LI, Y. *et al.* Efficient water disinfection with Ag₂WO₄-doped mesoporous g-C₃N₄ under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 33–46, 2017.
- LICURGO, J. S. C.; DE ALMEIDA NETO, G. R.; PAES JUNIOR, H. R. Structural, electrical

and optical properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis. **Ceramica**, v. 66, n. 379, p. 284–290, 2020.

LIM, H. *et al.* The Reality of Light Pollution: A Field Survey for the Determination of Lighting Environmental Management Zones in South Korea. **Sustainability**, v. 10, n. 2, p. 374, 31 jan. 2018.

LIN, M.; PEI, Z.; LEI, S. Mineralogy and processing of hydrothermal vein quartz from hengche, Hubei province (China). **Minerals**, v. 7, n. 9, 2017.

LIU, C.; SCOTT, C. N. Design strategies to rhodamine analogue fluorophores for near-infrared II biological imaging applications. **Dyes and Pigments**, v. 196, n. September, p. 109792, 2021.

LIU, W. *et al.* Interior and Exterior Decoration of Transition Metal Oxide Through Cu⁰/Cu⁺ Co-Doping Strategy for High-Performance Supercapacitor. **Nano-Micro Letters**, v. 13, n. 1, p. 1–14, 2021a.

LIU, Y. *et al.* Effect of Cu-doped graphene on the flammability and thermal properties of epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 89, p. 108–116, 2016.

LIU, Y. *et al.* A review of water pollution arising from agriculture and mining activities in Central Asia: Facts, causes and effects. **Environmental Pollution**, v. 291, n. September, p. 118209, 2021b.

LIU, Z. *et al.* Solvothermal fabrication of Bi₂MoO₆ nanocrystals with tunable oxygen vacancies and excellent photocatalytic oxidation performance in quinoline production and antibiotics degradation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 472–484, 2022.

LIU, Z.; DEMEESTERE, K.; HULLE, S. VAN. Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105599, 2021.

LONGO, E. *et al.* Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ crystals. **Scientific Reports**, v. 3, p. 4–7, 2013a.

LONGO, E. *et al.* Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 1229–1239, 2013b.

LONGO, E. *et al.* Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and

their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1229–1239, 2014.

LOPS, C. *et al.* Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, n. October 2018, p. 629–640, 2019.

LU, Y. *et al.* Adsorption of rhodamine b from aqueous solution by goat manure biochar: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, n. 4, p. 2721–2730, 2020.

LV, H. *et al.* Visible-light-driven Ag/AgCl@In₂O₃: A ternary photocatalyst for the degradation of tetracycline antibiotics. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 24, p. 8230–8239, 2020.

MA, J. *et al.* Persulfate-based controlled release beads for in situ chemical oxidation of common organic pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105627, out. 2021.

MACEDO, N. G. *et al.* Surfactant-Mediated Morphology and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄ Material. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 15, p. 8667–8679, 2018.

MACEDO, N. G. *et al.* Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, n. 2, p. 824–837, 2019.

MAHMOOD, T. *et al.* Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017–10023, 2011.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MANASFI, T. Ozonation in drinking water treatment: an overview of general and practical aspects, mechanisms, kinetics, and byproduct formation. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2021. v. 92p. 85–116.

- MANDAL, S. Reaction Rate Constants of Hydroxyl Radicals with Micropollutants and Their Significance in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 21, n. 1, p. 178–195, 2018.
- MANISALIDIS, I. *et al.* Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, 20 fev. 2020.
- MANSOURI, A. *et al.* The Environmental Issues of DDT Pollution and Bioremediation: a Multidisciplinary Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 181, n. 1, p. 309–339, 3 jan. 2017.
- MAREDDY, A. R. Technology in EIA. In: **Environmental Impact Assessment**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 421–490.
- MARIMUTHU, S. *et al.* Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 205, 1 abr. 2020.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.
- MCMILLEN, C. D.; KOLIS, J. W. Hydrothermal synthesis as a route to mineralogically-inspired structures. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 7, p. 2772–2784, 2016.
- MCYOTTO, F. *et al.* Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, n. January 2020, 2021.
- MEJICA, G. F. C. *et al.* Anthocyanin pigment-based dye-sensitized solar cells with improved pH-dependent photovoltaic properties. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 51, n. September 2021, p. 101971, 2022.
- MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity. **Science Advances**, v. 2, n. 2, p. 1–7, 2016.
- METHNENI, N. *et al.* Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, n. February, 2021.
- MI, Z. *et al.* Selective colorimetric and fluorescence detection of nitroreductase enzymes in

living cells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 932–938, 2020.

MIESSLER, G. L. . P. J. F. D. A. T. **Inorganic chemistry**. Fifth edit ed. [s.l.] PEARSON, 2014.

MIGANI, A.; BLANCAFORT, L. Theoretical studies of photochemistry on TiO₂ surfaces. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry**, p. 637–653, 2018.

MING, W. *et al.* Synthesis and optical properties of 1-naphthol rhodamine for deep red laser dyes. **Tetrahedron**, v. 76, n. 39, p. 131420, 2020.

MISTURE, S. T. X-Ray Powder Diffraction. In: **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 549–559.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MORAIS, D. F. S. *et al.* Bromate removal from water intended for human consumption by heterogeneous photocatalysis: Effect of major dissolved water constituents. **Chemosphere**, v. 263, p. 128111, 2021.

MUDALIGE, T. *et al.* Characterization of Nanomaterials. In: **Nanomaterials for Food Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 313–353.

MURGIDA, G. E. *et al.* Ordering of oxygen vacancies and excess charge localization in bulk ceria: A DFT+U study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 90, n. 11, p. 1–12, 2014.

MURSHED, S. B.; KALUARACHCHI, J. J. Scarcity of fresh water resources in the Ganges Delta of Bangladesh. **Water Security**, v. 4–5, n. November, p. 8–18, 2018.

NAFFATI, N. *et al.* Carbon-nanotube/TiO₂ materials synthesized by a one-pot oxidation/hydrothermal route for the photocatalytic production of hydrogen from biomass derivatives. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 115, n. February, 2020.

NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Photocatalytic efficiency of bismuth oxyhalide (Br, Cl and I) nanoplates for RhB dye degradation under LED irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 146–156, fev. 2016.

NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. **Materials**

Chemistry and Physics, v. 239, 1 jan. 2020.

NEENA, D. *et al.* Enhanced visible light photodegradation activity of RhB/MB from aqueous solution using nanosized novel Fe-Cd co-modified ZnO. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

NIE, X. *et al.* Highly efficient adsorption and catalytic degradation of ciprofloxacin by a novel heterogeneous Fenton catalyst of hexapod-like pyrite nanosheets mineral clusters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 300, n. June 2021, p. 120734, 2022.

NIZAM, N. U. M. *et al.* The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021.

NOBRE, F. X. *et al.* Antimicrobial properties of α -Ag₂WO₄ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, n. May, p. 104620, 2019a.

NOBRE, F. X. *et al.* Antimicrobial properties of α -Ag₂WO₄ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, n. November 2018, p. 104620, 2019b.

NOBRE, F. X. *et al.* Structural and Optical Properties of Ca_{0.9}Cu_{0.01}WO₄ Solid Solution Synthesized by Sonochemistry Method at Room Temperature. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 6039–6046, 2020.

OHNO, Y. Practical use and calculation of CCT and Duv. **LEUKOS - Journal of Illuminating Engineering Society of North America**, v. 10, n. 1, p. 47–55, 2014.

OHNO, Y.; BLATTNER, P. Chromaticity Difference Specification for Light Sources, CIE TN 001:2014. 2014.

OUTLINE, C. Methods for Assessing Surface Cleanliness. In: **Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12**. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 12p. 23–105.

OWENS, A. C. S. *et al.* Light pollution is a driver of insect declines. **Biological Conservation**, v. 241, n. September 2019, p. 108259, jan. 2020.

PAL, P. Industry-Specific Water Treatment. In: **Industrial Water Treatment Process Technology**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 243–511.

PARADA, H. *et al.* Plasma levels of dichlorodiphenyldichloroethene (DDE) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and survival following breast cancer in the Carolina Breast Cancer Study. **Environment International**, v. 125, n. January, p. 161–171, 2019.

PENG, X. *et al.* Synthesis strategies and biomedical applications for doped inorganic semiconductor nanocrystals. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 5, p. 100436, 2021.

PEREIRA, P. F. S. *et al.* α -Ag_{2-2x}Zn_xWO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 13, p. 7360–7372, 3 jul. 2017.

PEREIRA, W. D. S. *et al.* Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α -Ag_{2-2x}Ni_xWO₄ (0 ≤ x ≤ 0.08) solid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 31, p. 21966–21975, 2016.

PETER, L. Fundamental aspects of photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 31, p. 100505, 2021.

PINATTI, I. M. *et al.* Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped α -Ag₂WO₄ synthesized by the green coprecipitation methodology. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 40, p. 17673–17685, 2015.

PINATTI, I. M. *et al.* Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 433–447, 2019a.

PINATTI, I. M. *et al.* Luminescence properties of α -Ag₂WO₄ nanorods co-doped with Li⁺ and Eu³⁺ cations and their effects on its structure. **Journal of Luminescence**, v. 206, n. October 2018, p. 442–454, 2019b.

PINATTI, I. M. *et al.* Structure, Photoluminescence Emissions, and Photocatalytic Activity of Ag₂SeO₃: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 8, p. 5937–5954, 2021.

POLAT GONULLU, M. Design and characterization of single bilayer ZnO/Al₂O₃ film by ultrasonically spray pyrolysis and its application in photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, n. November, p. 107113, 2021.

- POTRAFKE, A. *et al.* Variations of OH defects and chemical impurities in natural quartz within igneous bodies. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 47, n. 5, p. 1–16, 2020.
- PUTNIS, A. *et al.* Nucleation of solid solutions crystallizing from aqueous solutions. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 361, n. 1804, p. 615–632, 2003.
- QIN, G. *et al.* Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. **Chemosphere**, v. 267, p. 129205, 2021.
- RAFIQ, U. *et al.* Solvothermal synthesis of Ag₂WO₄/Sb₂WO₆ heterostructures for enhanced charge transfer properties and efficient visible-light-driven photocatalytic activity and stability. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.
- RAMEZANI, M. *et al.* Silver tungstate nanostructures: electrochemical synthesis and its statistical optimization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 6, p. 3861–3867, 2015.
- RAMOS, M. D. N. *et al.* Critical analysis of the characteristics of industrial effluents from the textile sector in Brazil. **Revista Virtual de Quimica**, v. 12, n. 4, p. 913–929, 2020.
- RAMOS, M. D. N. *et al.* A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. May, 2021.
- RAO, W. *et al.* Zwitterionic dye rhodamine B (RhB) uptake on different types of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 197, n. March, p. 105790, 2020.
- RASMUSSEN, M. K.; PEDERSEN, J. N.; MARIE, R. Size and surface charge characterization of nanoparticles with a salt gradient. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020.
- RASUL, G. Managing the food, water, and energy nexus for achieving the Sustainable Development Goals in South Asia. **Environmental Development**, v. 18, p. 14–25, 2016.
- RIBEIRO, R. A. P. *et al.* A DFT investigation of the role of oxygen vacancies on the structural, electronic and magnetic properties of ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) multiferroic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 45, p. 28382–28392, 2018.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄

crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 8, p. 4091–4107, 2015a.

ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties in α -Ag₂WO₄ crystals: Combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4091–4107, 2015b.

ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 8, p. 4091–4107, 2015c.

ROCA, R. A. *et al.* Uncovering the metastable γ -Ag₂WO₄ phase: A joint experimental and theoretical study. **RSC Advances**, v. 7, n. 10, p. 5610–5620, 2017.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A. Silver-Based Photocatalysts: A Special Class. In: [s.l: s.n.]. p. 221–239.

RUNČEVSKI, T.; BROWN, C. M. The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. **Crystal Growth and Design**, v. 21, n. 9, p. 4821–4822, 2021.

SALEH, T. A. Structural characterization of hybrid materials. In: **Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 213–240.

SAMIMI, S. *et al.* Lipid-Based Nanoparticles for Drug Delivery Systems. In: **Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 47–76.

SAMSAMI, S. *et al.* Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138–163, 2020.

SANAKOUSAR, F. M. *et al.* Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 140, n. November 2021, 2022.

SÁNCHEZ-BAJO, F.; CUMBRERA, F. L. The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 4, p. 427–430, 1997.

SANDOVAL, J. R. M. *et al.* Color Analysis and Image Processing Applied in Agriculture. In: **Colorimetry and Image Processing**. [s.l.] InTech, 2018. v. 32p. 137–144.

- SANTOS, C. J. *et al.* Ag₂WO₄ nanoparticles radiolabeled with technetium-99m: a potential new tool for tumor identification and uptake. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 323, n. 1, p. 51–59, 2020.
- SATHLER, D. Understanding human development, poverty and water scarcity patterns in the Brazilian Semi-arid through cluster analysis. **Environmental Science and Policy**, v. 125, n. September, p. 167–178, 2021.
- SCZANCOSKI, J. C. *et al.* Atomic Diffusion Induced by Electron-Beam Irradiation: An in Situ Study of Ag Structures Grown from α -Ag₂WO₄. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 1, p. 106–115, 2019.
- SENTHIL RATHI, B.; SENTHIL KUMAR, P. Sustainable approach on the biodegradation of azo dyes: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 33, p. 100578, 2022.
- SEVERO, E. DA C. *et al.* Preparation of Zinc Tungstate (ZnWO₄) Particles by Solvo-hydrothermal Technique and their Application as Support for Inulinase Immobilization. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 781–785, 31 maio 2016.
- SHAN, H. *et al.* Donor-acceptor type two-dimensional porphyrin-based covalent organic framework for visible-light-driven heterogeneous photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 432, n. December 2021, p. 134288, 2021.
- SHARMA, A. *et al.* Methods of preparation of metal-doped and hybrid tungsten oxide nanoparticles for anticancer, antibacterial, and biosensing applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 28, n. November 2021, p. 101641, 2022.
- SHARMA, P. *et al.* Industrial wastewater purification through metal pollution reduction employing microbes and magnetic nanocomposites. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106673, 2021.
- SHI, L. *et al.* The crystal phase transformation of Ag₂WO₄ through loading onto g-C₃N₄ sheets with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 99, p. 96861–96869, 2016.
- SHNOUDEH, A. J. *et al.* Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles. In: **Biomaterials and Bionanotechnology**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 527–612.

SILVA, F. C. M. *et al.* Structural Refinement, Morphological Features, Optical Properties, and Adsorption Capacity of α -Ag₂WO₄ Nanocrystals/SBA-15 Mesoporous on Rhodamine B Dye. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 9, p. 3626–3645, 2 set. 2020.

SINGH, M. K.; SINGH, A. Fourier transform infrared (FTIR) analysis. In: **Characterization of Polymers and Fibres**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 295–320.

SKARSTAD, P. M.; GELLER, S. (W₄O₁₆)⁸⁻ Polyion in HighTemperature Modification of Silver Tungstate. **Mater. Res. Bull.**, v. I, p. 791–799, 1975.

SLAMA, H. BEN *et al.* Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 14, p. 1–21, 2021.

SOME, S. *et al.* Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment. **Energy Nexus**, v. 1, n. July, p. 100008, 2021.

SOUSA, G. DA S. *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2806–2825, 2020.

SOUZA, E. L. S. *et al.* Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 256–270, 2017.

SRAVANDAS, P.; ALEXANDER, L. K. Facile hydrothermal synthesis and sonophotocatalytic performance of novel Bi₂WO₆ structure on the degradation of rhodamine B. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 2925–2929, 2020.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, 2016.

SU, F. *et al.* Photocatalytic degradation of organic dye and tetracycline by ternary Ag₂O/AgBr–CeO₂ photocatalyst under visible-light irradiation. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 85, 8 dez. 2021a.

SU, Z. *et al.* Opportunities and strategies for multigrade waste heat utilization in various industries: A recent review. **Energy Conversion and Management**, v. 229, n. December 2020,

p. 113769, 2021b.

SUN, S. *et al.* Unraveling the effect of inter-basin water transfer on reducing water scarcity and its inequality in China. **Water Research**, v. 194, p. 116931, 2021.

SUN, Y. *et al.* Efficient removal of lomefloxacin by Z-scheme MrGO/Ag₂WO₄ heterojunction recyclable composite under visible light: Mechanism of adsorption and photodegradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107120, 2022.

SURESH C. PILLAI, V. K. **Photocatalysis**. [s.l.: s.n.].

SUVACI, E.; ÖZEL, E. Hydrothermal Synthesis. **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**, p. 59–68, 2021.

TAHIR, M. B. *et al.* **Photocatalytic nanomaterials for hydrogen evolution from water splitting**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020.

TANG, J.; YE, J. Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 39, p. 4246–4251, 2005.

TANG, M. *et al.* Assessing the underlying breast cancer risk of Chinese females contributed by dietary intake of residual DDT from agricultural soils. **Environment International**, v. 73, p. 208–215, 2014.

TAO, Y. *et al.* Recent progress in acoustic materials and noise control strategies – A review. **Applied Materials Today**, v. 24, 2021.

TARIQ, M. *et al.* Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113399, 2020.

TERNA, A. D. *et al.* The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 272, n. July, p. 115363, 2021.

TOMKE, P. D.; RATHOD, V. K. Heterogeneous photocatalysis of organic dyes. In: **Photocatalytic Degradation of Dyes**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 309–344.

TRAVAGLIO, M. *et al.* Links between air pollution and COVID-19 in England. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115859, 2020.

TRAWIŃSKI, J. *et al.* Photochemical transformation of fentanyl under the simulated solar radiation – Enhancement of the process by heterogeneous photocatalysis and in silico analysis of toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 791, 2021.

TRENCH, A. B. *et al.* Rational Design of W-Doped Ag₃PO₄ as an Efficient Antibacterial Agent and Photocatalyst for Organic Pollutant Degradation. **ACS Omega**, v. 5, n. 37, p. 23808–23821, 22 set. 2020.

UKAOGO, P. O.; EWUZIE, U.; ONWUKA, C. V. **Environmental pollution: causes, effects, and the remedies**. [s.l.] INC, 2020.

UNITED NATIONS (UN). 64/292. The human right to water and sanitation. **General Assembly**, v. 64, n. 292, p. 3, 2010.

UNTERLASS, M. M. Journal of Materials Chemistry A and Materials Advances Editor's choice web collection: "Recent advances in hydrothermal materials synthesis" . **Materials Advances**, v. 2, n. 2, p. 538–539, 2021.

VADIVEL, S. *et al.* Effective degradation of aqueous bisphenol-A using novel Ag₂C₂O₄/Ag@GNS photocatalyst under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. xxxx, 2021.

VALLERO, D. A. Hazardous Wastes. In: **Waste**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 585–630.

VAN DEN BERG, A. J.; JUFFERMANS, C. A. H. The polymorphism of silver tungstate Ag₂WO₄. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, n. 1, p. 114–116, 1982.

VILLAMENA, F. A. Chemistry of Reactive Species. In: **Reactive Species Detection in Biology**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 13–64.

WADA, Y. *et al.* Modeling global water use for the 21st century: The Water Futures and Solutions (WFaS) initiative and its approaches. **Geoscientific Model Development**, v. 9, n. 1, p. 175–222, 2016.

WANG, B. Y. *et al.* Controllable fabrication of α -Ag₂WO₄ nanorod-clusters with superior simulated sunlight photocatalytic performance. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 1, p. 209–219, 2019.

WANG, H. *et al.* Study on Ag₂WO₄/g-C₃N₄ Nanotubes as an Efficient Photocatalyst for Degradation of Rhodamine B. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and**

Materials, v. 30, n. 12, p. 4847–4857, 2020a.

WANG, H. *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022.

WANG, P.; LI, Q.; LI, C. F. **Hydrocarbon and mineral resources**. [s.l.: s.n.]. v. 6

WANG, Y. *et al.* Unexpected formation of scheelite-structured $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) continuous solid solutions with tunable photoluminescent and electronic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 34, p. 23204–23212, 2017.

WANG, Y. *et al.* Selective rhodamine-based probe for detecting Hg^{2+} and its application as test strips and cell staining. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 390, n. August 2019, p. 112302, 2020b.

WEI, J. *et al.* Cu(II) doped FeOCl as an efficient photo-Fenton catalyst for phenol degradation at mild pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 631, n. July, p. 127754, 2021.

WHITE, D. E. Diverse origins of hydrothermal ore fluids. **Economic Geology**, v. 69, n. 6, p. 954–973, 1974.

WIERCIGROCH, E. *et al.* Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 317–335, 2017.

WU, G. *et al.* Fabrication of silver-based visible-light-driven photocatalyst and degradation of organic pollutants in wastewater. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 29, n. 1, p. 445–453, 2020.

WU, J.; ZHENG, W.; CHEN, Y. Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 33, p. 100580, fev. 2022.

WU, Y. *et al.* Graphene foam/carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites as excellent sound absorber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 102, p. 391–399, 2017.

WU, Y. *et al.* N-type diamond semiconductor induced by co-doping selenium and boron.

Computational Materials Science, v. 196, n. January, p. 110515, 2021.

XIN, Y. *et al.* Copper-Based Plasmonic Catalysis: Recent Advances and Future Perspectives. **Advanced Materials**, v. 33, n. 32, p. 1–26, 2021.

XU, D. *et al.* Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 40, p. 20153–20166, 2015a.

XU, D. *et al.* Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 40, p. 20153–20166, 2015b.

XU, F. *et al.* Simultaneously generating Bi quantum dot and oxygen vacancy on Bi₂MoO₆ nanosheets for boosting photocatalytic selective alcohol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 575, n. July 2021, p. 151738, 2022.

XU, R. Light scattering: A review of particle characterization applications. **Particuology**, v. 18, p. 11–21, 2015.

XU, Z. *et al.* In situ/operando vibrational spectroscopy for the investigation of advanced nanostructured electrocatalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 436, p. 213824, 2021.

YADAV, M. D. Advanced nanocomposite ion exchange materials for water purification. In: **Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 513–534.

YANG, C.; WÖLL, C. IR spectroscopy applied to metal oxide surfaces: adsorbate vibrations and beyond. **Advances in Physics: X**, v. 2, n. 2, p. 373–408, 4 mar. 2017.

YANG, J. H. *et al.* UV light decontamination and secondary pollution products of G-series chemical warfare model molecules contaminated on Mo and MoO_x surfaces. **Applied Surface Science**, v. 565, n. June, p. 150502, nov. 2021.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 16

YU, T. *et al.* Impact of different auxochromes hydroxyl and methyl on two photon absorption coefficients and ultrafast dynamics of near-infrared hemicyanine dyes. **Optical Materials**, v. 123, n. June 2021, p. 111923, 2022.

YUE, P. *et al.* Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: A review. **Bioresource Technology**, v. 343, n. October 2021, p. 126075, 2022.

ZAMORA-LEDEZMA, C. *et al.* Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. **Environmental Technology and Innovation**, v. 22, p. 101504, 2021.

ZHANG, J. *et al.* Aligning potential differences within carbon nitride based photocatalysis for efficient solar energy harvesting. **Nano Energy**, v. 89, n. PA, p. 106357, 2021a.

ZHANG, S. *et al.* Photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light by nanohybrids of CoFe alloy nanoparticles and nitrogen-/sulfur-codoped mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, n. P3, p. 130516, 2021b.

ZHANG, W. *et al.* Preparation of supported perovskite catalyst to purify membrane concentrate of coal chemical wastewater in UV-catalytic wet hydrogen peroxide oxidation system. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 9, 2021c.

ZHANG, X. *et al.* Crystallographic phase and morphology dependent hydrothermal synthesis of tungsten oxide for robust hydrogen evolution reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 875, n. SPEC. ISS., p. 160054, set. 2021d.

ZHANG, Y.; CHU, W. Cooperation of multi-walled carbon nanotubes and cobalt doped TiO₂ to activate peroxymonosulfate for antipyrine photocatalytic degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 282, n. PA, p. 119996, 2022.

ZHANG, Z. *et al.* Oxidative α -C-C Bond Cleavage of 2° and 3° Alcohols to Aromatic Acids with O₂ at Room Temperature via Iron Photocatalysis. **Organic Letters**, v. 23, n. 8, p. 2915–2920, 2021e.

ZHAO, J. *et al.* Industrial reheating furnaces: A review of energy efficiency assessments, waste heat recovery potentials, heating process characteristics and perspectives for steel industry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 1209–1228, 2021.

ZHUANG, X. *et al.* A review on the utilization of industrial biowaste via hydrothermal carbonization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, n. November 2021, p. 111877, 2022.

ZIARANI, G. M. *et al.* Introduction and Importance of Synthetic Organic Dyes. **Metal-Free Synthetic Organic Dyes**, p. 1–7, 2018a.

ZIARANI, G. M. *et al.* The Dyes Based on Several Chromophores. **Metal-Free Synthetic**

Organic Dyes, p. 223–243, 2018b.

ZIASHAHABI, A. *et al.* The effect of silver oxidation on the photocatalytic activity of Ag/ZnO hybrid plasmonic/metal-oxide nanostructures under visible light and in the dark. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2019.