



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-RETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



SÁVIO CASTRO BENTES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E
FOTOCATALÍTICAS DO β -SnWO₄ SINTETIZADO VIA
MOAGEM-MECÂNICA**

Manaus, AM

2023

SÁVIO CASTRO BENTES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E
FOTOCATALÍTICAS DO β -SnWO₄ SINTETIZADO VIA
MOAGEM-MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFis) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre

Instituto Federal do Amazonas - IFAM

Manaus, AM

2023

Ficha Catalográfica

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

B475p Bentes, Sávio Castro
Propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas do -
SnWO₄ sintetizado via moagem mecânica. / Sávio Castro Bentes .
2023
77 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Coorientador: Francisco Xavier Nobre
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Moagem mecânica . 2. Tungstato de estanho. 3. Fotocatálise.
4. Refinamento Rietveld. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e minha querida família por toda fonte de plenitude, inspiração e sabedoria. Além de todo suporte mental e físico proporcionado pelos laços familiares. Agradeço individualmente:

Minha amável mãe, Selma Castro.

Meu querido herói de pai, Antônio Bentes.

E minha querida e "chata"irmã, Izabel Castro.

Além de minha grande vózinha, Antônia Ferreira, vulgo "Kika".

Ao meu formidável orientador Prof. Dr. Yurimiller Leyet, por ter me acolhido em seu laboratório e equipe de pesquisa, 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. Bem como, pela idealização deste trabalho de pesquisa.

Ao meu estimado coorientador Prof. Dr. Francisco Xavier Nobre, pela grandiosa orientação, ensinamentos, observações teóricas e experimentais valiosas, além de ter me incentivado e auxiliado em área de deficiência extrema, a Química.

Ao Laboratório Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMat), dirigido por meu orientador Yurimiler Leyet, por ter proporcionado toda a infraestrutura necessária para prosseguimento deste trabalho e inúmeros outros.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomaterias (LSCN), do Núcleo de inovação tecnológica (NIT), coordenado pelo Prof. Dr. Lizandro Manzato, por ter proporcionado toda a infraestrutura suplementar necessária para as sínteses por Ball milling.

Ao Laboratório de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Estadual do Piauí (UESPI), pelas análises de UV-Vis DRS.

Ao Laboratório da Universidade Estadual do Amazonas (UEA), pelas análises de Espectroscopia RAMAN.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, em especial, ao técnico Robson Dantas pelas análises de

microscopia eletrônica e EDS.

Ao Laboratório Green Group do Instituto federal do Amazonas, coordenado pelo Prof. Dr. Francisco Xavier, pelas análises dos ensaios fotocatalíticos.

À Universidade Federal do Amazonas, por possibilitar a realização deste curso.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Por fim, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) por fomentar acesso à pesquisa e desenvolvimento por meio da resolução 008/2021 – POSGRAD UFAM – Edição 2021-2022, edital 019-2021.

RESUMO

Sávio Castro Bentes. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E FOTOCATALÍTICAS DO β -SnWO₄ SINTETIZADO VIA MOAGEM-MECÂNICA. 2023. 77f.** Dissertação de Mestrado em Física - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, 2023.

A dissertação apresenta uma nova rota de obtenção do tungstato de estanho em sua fase beta (β -SnWO₄) por moagem mecânica de alta energia (High Energy ball milling - HEBM), uma técnica de síntese verde e de baixo custo, que se utiliza de esferas moedoras em um moinho com alta rotação. Os precursores de síntese são em estado sólido, e neste trabalho se referem à $2,73 \times 10^{-3}$ mol de estanho metálico (Sn) e $2,73 \times 10^{-3}$ mol de trióxido de tungstênio (WO₃). Confirmamos a obtenção da fase pura para o beta (β -SnWO₄) de estrutura cúbica e grupo espacial P2₁3 nas amostras SW-4h e SW-5h, mediante as técnicas de caracterização de difração de raios X e refinamento da estrutura. Bem como, uma mistura de fase entre o β -SnWO₄ e SnW₃O₉ nas amostras SW-2h e SW-3h. Além disso, a estrutura teve seus modos vibracionais analisados via espectroscopia Raman, com o modo em 950cm^{-1} característico do β -SnWO₄ identificado. Sua morfologia foi estudada através de micrografias de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva para visualização da evolução de morfologia ocasionado pelo HEBM. Suas características ópticas foram aferidas através da técnica de Espectroscopia de Reflectância difusa e colorimetria, identificando a amostra SW-5h com o menor bandgap (2.5 eV) e coloração amarelada, conforme outras pesquisas. Além de sua performance fotocatalítica ser estudada através da degradação de corante catiônico Rodamina-b, conseguindo uma degradação de 61% para SW-5h. Portanto, nosso estudo possibilitou uma abordagem de baixo custo e de rápido processamento para obtenção de um material com propriedades de interesse tecnológico.

Palavras-chave: Moagem mecânica, Tungstato de estanho, Fotocatálise, Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

Sávio Castro Bentes. **Structural, morphologies and photocatalytic performance of β -SnWO₄ synthesis for Ball milling high energy. 2023. 77f.** Master's Dissertation in Physics - Federal University of Amazonas, Manaus, AM, 2023.

The dissertation presents a new route for obtaining tin tungstate in beta phase (β -SnWO₄) by high-energy mechanical milling (High Energy ball milling - HEBM), a green and low-cost synthesis technique that uses grinding balls in a mill with high rotation. The synthesis precursors are in solid state, and in this work they refer to 2.73×10^{-3} mol of metallic tin (Sn) and 2.73×10^{-3} mol of tungsten trioxide (WO₃). We confirmed the obtaining of the pure phase for beta (β -SnWO₄) with cubic structure and space group P2₁3 in samples SW-4h and SW-5h, using X-ray diffraction characterization techniques and structure refinement. As well as, a phase mixture between β -SnWO₄ and SnW₃O₉ in samples SW-2h and SW-3h. Furthermore, the structure had its vibrational modes analyzed via Raman spectroscopy, with the mode at 950 cm^{-1} characteristic of β -SnWO₄ identified. Its morphology was studied using scanning electron microscopy micrographs and energy dispersive spectroscopy to visualize the evolution of morphology caused by HEBM. Its optical characteristics were measured using the diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry technique, identifying the SW-5h sample with the smallest bandgap (2.5 eV) and yellowish color, in accordance with other research. In addition, its photocatalytic performance was studied through the degradation of the cationic dye Rhodamine-b, achieving a degradation of 61% for SW-5h. Therefore, our study enabled a low-cost and fast-processing approach to obtain a material with properties of technological interest.

Keywords: Ball milling, Tin Tungstate, Photocatalysis, Rietveld Refinement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura Química da Rodamina B. <i>Fonte: Autoria Própria</i>	21
Figura 2	Estrutura Química do Azul Metileno <i>Fonte: Autoria Própria</i>	23
Figura 3	Estrutura Química do Alaranjado de Metila <i>Fonte: Autoria Própria</i>	23
Figura 4	Tipos de Adsorção Física <i>Fonte: Autoria Própria</i>	25
Figura 5	Bandas de energias para um Metal, semicondutor e isolante <i>Fonte: Autoria Própria</i>	26
Figura 6	Processos de fotooxidação e Fotoredução em fotocatalise. <i>Fonte: Autoria Própria</i>	28
Figura 7	Exemplos de Semicondutores: TiO_2 , SnO_2 e ZnO . <i>Fonte: Autoria Própria</i>	29
Figura 8	Estrutura "Scheelite" do CaWO_4 e "Wolframite" do NiWO_4 . <i>Fonte: Autoria Própria</i>	30
Figura 9	Estrutura (a) ortorrômbica do $\alpha\text{-SnWO}_4$ e (b) cúbica do $\beta\text{-SnWO}_4$	31
Figura 10	(a) Célula unitário do $\beta\text{-SnWO}_4$, (b) Tetraedro $[\text{WO}_4]$ e (c) Octaedro $[\text{SnO}_6]$	32
Figura 11	(a) Performance fotocatalítica para o $\beta\text{-SnWO}_4$ com diversos tipos de estrutura e (b) microscopia eletrônica de varredura das estruturas variadas <i>Adaptado: (WARMUTH; FELDMANN, 2019)</i>	33
Figura 12	Moinho Vibratório SPEX M8000	36
Figura 13	((a) Etapas da Moagem mecânica de alta energia e (b) exemplificação do choque esfera-esfera e esfera-parede do reator	37
Figura 14	Etapas de síntese com (a) precursores, (b) parâmetros de moagem e (c) nomeação das amostras conforme tempo de moagem. <i>Fonte: Autoria Própria</i>	40

Figura 15	Amostras obtidas após moagem mecânica de alta energia dos precursores Estanho metálico em pó (Sn) e Trióxido de Tungstênio (WO ₃) <i>Fonte: Aatoria própria</i>	47
Figura 16	Reflectância de Luz dos precursores (Sn e WO ₃) e amostras. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	47
Figura 17	Coordenadas colorimétricas para todas as amostras e precursores. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	48
Figura 18	Difração de Raios-x da (a) evolução de síntese da amostra (Sn + WO ₃) à SW-5h e (b) Comparação entre amostras (Sn + WO ₃) e SW-5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	50
Figura 19	Resultado do Refinamento Rietveld das amostras SW-2h(a) e SW-3h(b)	50
Figura 20	Celula unitária das fases (a) β -SnWO ₄ e (b)SnW ₃ O ₉ obtida nos refinamento das amostras SW-2h e SW-3H. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	53
Figura 21	Difração de Raios-x das amostras de β Tungstato de Estanho com tempos de síntese de 4h e 5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	54
Figura 22	Resultado do Refinamento Rietveld das amostras SW-4h(a) e SW-5h(b). <i>Fonte: Aatoria própria</i>	55
Figura 23	Celula unitária obtida no refinamento das amostras SW-4h e SW-5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	57
Figura 24	Plot de Williamson Hall para as amostras (a) SW-4h e (b) SW-5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	58
Figura 25	Espectroscopia RAMAN da Evolução de Síntese: Mistura física (Sn + WO ₃) à β Tungstato de Estanho com tempo de síntese de 5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	59
Figura 26	Plot de Kulbelka Munk para as amostras (a) Sn+WO ₃ , (b) SW-1/2h e SW-1h, (c) SW-2h e SW-3h e (d) SW-4h e SW-5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	60
Figura 27	Posição das bandas de energia das Bandas de Valência (VB) e Bandas de condução (CB) para todas as amostras. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	62

Figura 28	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da mistura física (Sn+WO ₃). <i>Fonte: Autoria própria</i>	63
Figura 29	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da moagem de 1/2 h (SW-1/2h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	63
Figura 30	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 1h (SW-1h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	64
Figura 31	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 2h (SW-2h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	65
Figura 32	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 3h (SW-3h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	65
Figura 33	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da moagem de 4h (SW-4h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	66
Figura 34	(a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 5h (SW-5h). <i>Fonte: Autoria própria</i>	66
Figura 35	Espectro de soma de mapas EDS para todas as amostras sintetizadas. <i>Fonte: Autoria própria</i>	67
Figura 36	(a, b, c, d, e, f, g, h) Ensaios fotocatalíticos de todas as amostras e (g) performance fotocatalítica obtida. <i>Fonte: Autoria própria</i>	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	POP's listados no anexo A da Lista de Estocolmo - 2019	18
Tabela 2	POP's listados no anexo B da Lista de Estocolmo - 2019	18
Tabela 3	POP's listados no anexo C da Lista de Estocolmo - 2019	18
Tabela 4	Parâmetros inorgânicos e valores permitidos para lançamentos em cursos hídricos. <i>Adaptado: Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011</i>	20
Tabela 5	Parâmetros orgânicos e valores permitidos para lançamentos em cursos hídricos. <i>Adaptado: Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011</i>	20
Tabela 6	Informações sobre o Corante Rodamina B (PubChem).	22
Tabela 7	Informações sobre o Corante Azul de metileno (PubChem).	23
Tabela 8	Informações sobre o Corante Alaranjado de Metila (PubChem).	24
Tabela 9	Raio iônico e Bandgap de alguns Tungstatos (Adaptado: Ke <i>et al.</i> (2018))	30
Tabela 10	Coordenadas colorimétricas das amostras e coloração no sistema CIELAB. <i>Fonte: Autoria própria</i>	49
Tabela 11	Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras SW-2h, SW-3h, ICSD 2840 e ICSD 81326	51
Tabela 12	Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios e simetria (Sim) para os ICSD 2840 e 81326	52
Tabela 13	Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios, simetria (Sim) e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-2h	52
Tabela 14	Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios, simetria (Sim) e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-3h	53
Tabela 15	Comprimento das ligações na fase β -SnWO ₄ das amostras SW-2h e SW-3h	53

Tabela 16	Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras de 4h, 5h e ICSD 2840	55
Tabela 17	Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras SW-2h, SW-3h, SW-4h e SW-5h	56
Tabela 18	Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sitios, wickoff e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-4h	56
Tabela 19	Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sitios, wickoff e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-5h	57
Tabela 20	Comprimento das ligações obtidas no refinamento das estruturas SW-4h e SW-5h. <i>Fonte: Aatoria própria</i>	58
Tabela 21	Percentuais de estanho (Sn), tungstênio (W) e oxigênio (O) em todas as amostras sintetizadas	67
Tabela 22	Valores da constante de reação K, Percentual de degradação e tempo de meia vida da reação	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Poluentes Orgânicos Persistentes - POP's	17
3.1.1	Corantes Têxteis	21
3.1.1.1	Rodamina B (Rhodamine b - Rhb)	21
3.1.1.2	Azul de Metileno (Methylene Blue - MB)	22
3.1.1.3	Alaranjado de Metila (Methylene Orange - MO)	23
3.2	Processo de Remediação de Poluentes em meio aquoso	24
3.2.1	Adsorção	24
3.2.2	Fotocatálise	25
3.3	Fotocatalisadores	28
3.3.1	Tungstato	29
3.3.2	Tungstato de Estanho - SnWO ₄	31
3.3.3	Métodos de obtenção do SnWO ₄	34
3.3.3.1	Síntese Hidrotermal Convencional (HC) e Micro-ondas (MW)	34
3.3.3.2	Síntese Sono-químico (SQ)	34
3.3.3.3	Síntese por Combustão em solução (SCS)	35
3.3.3.4	Moagem Mecânica de alta energia	35

4	Materiais e Métodos	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	39
4.2.1	Síntese por Moagem mecânica de alta energia	39
4.2.2	Colorimetria	40
4.2.3	Caracterização por Difração de Raios-x - DRX	41
4.2.3.1	Refinamento Rietveld	41
4.2.3.2	Tamanho do Cristalito e microdeformação	42
4.2.4	Caracterização por Espectroscopia Raman - RAMAN	43
4.2.5	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	43
4.2.6	Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS - Diffuse reflectance spectroscopy)	44
4.2.6.1	Plot de Kubelka Munk	44
4.2.7	Fotocatálise do corante Rhb	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Síntese por Moagem mecânica de alta energia e colorimetria visível .	46
5.2	Estudo estrutural por Difração de Raios-x (DRX) e método de refina- mento Rietveld	49
5.3	Análise de modos vibracionais por Espectroscopia RAMAN	58
5.4	Obtenção de Bandgap por Espectroscopia de reflectância difusa - DRS	60
5.5	Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura - MEV .	62
5.6	Ensaio fotocatalítico	68
5.7	Conclusão	71
	Referências	73

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, o desenvolvimento de soluções tecnológicas para redução dos níveis de poluição e deterioração do meio ambiente e seus meios aquosos cresceu exponencialmente (NATIONS); UN-WATER, 2009). Principalmente, reforçado por pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de matrizes energéticas provenientes de fontes renováveis e busca por técnicas eficientes de descontaminação de efluentes diversos (CENTER, 2020)(SHINDE; JUN, 2020). Neste contexto, a fotocatalise é um processo oxidativo avançado (POA) que possibilita a degradação de poluentes orgânicos persistentes (POP's) em meio aquoso utilizando semicondutores como catalisadores das reações de decomposição iniciadas pela absorção de fótons.

Em função das propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos semicondutores, diversos estudos foram realizados buscando viabilizar o uso destes materiais em aplicações fotocatalíticas (ZHU; ZHOU, 2019). Dentre os semicondutores simples, é possível destacar o Dióxido de titânio (TiO_2), Dióxido de estanho (SnO_2) e óxido de zinco (ZnO). Contudo, devido às propriedades ópticas restritas aos comprimentos de onda de alta energia, neste caso, a região ultravioleta do espectro eletromagnético, nota-se a expressiva redução do nível de degradação orgânica quando irradiados por luz visível. Portanto, inviabilizando aplicações sob luz solar natural devido à baixa disponibilidade de fótons com comprimento de onda menor que 400 nm, onde estes representam apenas cerca de 5% da luz solar.

Em face a satisfatória disponibilidade de fótons na região visível e infravermelho do espectro eletromagnético da luz solar, é plausível explorar novos materiais, como também, a modificação óptica dos materiais já conhecidos, visando aplicações fotocatalíticas usando luz solar natural ou simulada. Entre as melhorias e inovações apresentadas na literatura, estão a heterojunção de nanopartículas, obtenção de nanocompósitos, fotossensibilização com pigmentos orgânicos e óxidos multi-metálicos.

Dentre os variados semicondutores, destaca-se o tungstato de estanho, óxido semicondutor bimetálico que tem atraído a atenção de pesquisadores em diversas áreas, devido às suas propriedades termodinâmicas, eletroquímicas e fotocatalíticas. Até o presente, são conhecidos dois polimorfos para o tungstato de estanho. A fase alfa (α - SnWO_4), é considerada metaestável e possui estrutura ortorrômbica de grupo espacial $P2_1a$, por outro lado, a fase beta (β - SnWO_4) exibe estrutura cúbica de grupo espacial $P2_13$. A literatura reporta a conversão da fase alfa em beta mediante tratamento tér-

mico, o qual ocorre próximo de 670 °C (JEITSCHKO; SLEIGHT, 1972), além de citar a fase β -SnWO₄ com vantagens em relação a fase α -SnWO₄ devido, principalmente, ao menor valor de energia de excitação eletrônica e menor taxa de recombinação elétrons foto-oxidados(CHO *et al.*, 2009).

Além disso, diversos estudos têm investigado a influência do método de síntese nas propriedades exibidas pelos polimorfos do tungstato de estanho para diversas finalidades, incluindo as aplicações fotocatalíticas e armazenamento de energia. Diversas formas de obtenção deste material têm sido relatados, o qual incluem a síntese Hidrotermal (JEITSCHKO; SLEIGHT, 1972), Micro-ondas (SUMEDHA *et al.*, 2021)(THANGAVEL; VENUGOPAL; KIM, 2014), sonoquímica (RAJ *et al.*, 2016), polyol (CHEN *et al.*, 2016), precipitação (MIRSADEGHI *et al.*, 2021) e combustão(AARTHI; MADRAS, 2007).

Em cada qual, é possível destacar vantagens e desvantagens, e a escolha da rota de síntese mais adequada depende das características desejadas e as aplicações de interesse. A rota química, principalmente o método hidrotérmico, tem sido um dos mais empregados, devido ao controle de morfologia, pureza e cristalinidade dos materiais obtidos. Contudo, o uso de elevadas temperaturas, longos períodos reacionais, adição de compostos surfactantes e mistura de solventes, tem reforçado a busca por outras vias de síntese de menor custo e benefício.

É neste contexto que a moagem mecânica de alta energia (High energy ball-milling - HEBM) tem sido uma abordagem eficiente e amplamente adotada na síntese de materiais, principalmente óxidos semicondutores, possibilitando a redução do tempo e temperatura na conversão de reagentes, no estado sólido, em produtos, mediante o processo de transferência de energia por fricção e impacto.

Diante das informações apresentadas, nesta dissertação será relatado a obtenção da fase β -SnWO₄ via moagem de alta energia, à temperatura ambiente, utilizando os reagentes estanho metálico (Sn) e óxido de tungstênio (WO₃) como precursores de síntese, uma vez que, até o momento, não há relatos do uso da moagem mecânica para obtenção deste semicondutor. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Ramam (RAMAN), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Colorimetria para caracterização da estrutural, morfológica e óptica, o qual confirmaram a obtenção da fase β -SnWO₄ com elevada pureza e cristalinidade no tempo de moagem de 4h e 5h, adotando-se um ball-ratio to powder (BRP) de 18:1. Por fim a performance fotocatalítica foi investigada em reações de fotodegradação de soluções do corante Rodamina B (RhB) em meio aquoso sob diferentes condições experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter o Tungstato de Estanho em seu polimorfo β -SnWO₄ pelo método de moagem mecânica de alta energia, caracterizar a morfologia e estrutura, e analisar performance na degradação de soluções contendo corante sintético Rodamina-b (Rh_b).

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o β -SnWO₄ pelo método de moagem mecânica com os tempos de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h e 5h e verificar a coloração das amostras por Colorimetria no visível;
- Caracterizar e identificar fases (puras ou misturas) e modos vibracionais presentes nas amostras através das técnicas de caracterização:
 1. Difração de Raios-x (DRX);
 2. Espectroscopia RAMAN (RAMAN);
- Realizar o refinamento estrutural dos dados de DRX pelo método de Rietveld, utilizando software FullProf Suite Program (3.0.0) e modelagem da célula unitária, utilizando software VESTA;
- Analisar a morfologia das amostras utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acrescida da técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificação percentual dos elementos químicos presentes.
- Obter o *bandgap* óptico por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e estimar a posição de energia das bandas de valência BV e condução BC;
- Investigar a atividade fotocatalítica do semicondutor obtido, na presença de soluções com concentração de 5ppm do corante Rh_b num sistema fotocatalítico usando radiação UV.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluentes Orgânicos Persistentes - POP's

Poluentes orgânicos persistentes são contaminantes que existem há muito tempo no meio ambiente, e tendem a permanecer por um longo período. Pois, seus fatores de degradação são muito desfavoráveis devido a alta resistência, embora seja possível através de processos de biodegradação, físico-químicos, oxidativos avançados, reações atmosféricas e transformações abióticas (JONES, 2021).

Seu estado pode ser como partículas no ar ou dissolvidas em meios aquosos (oceanos, rios e lagos), o que faz seu transporte de um lugar ao outro do globo ser muito eficiente, uma vez que, foram encontrados POP's onde jamais estes foram utilizados (JACOB; CHERIAN, 2013). Esta resistência química e facilidade de transporte, caracterizam fortemente a tendência de bioacumulação destes contaminantes, consequentemente, há uma necessidade de degradação destes.

Existem vários exemplos de POP's, como: pesticidas, agrotóxicos, hormônios, fármacos e corantes têxteis. Cada um com sua complexidade de decomposição e seu nível de toxicidade para o meio ambiente, fauna, flora e vida humana (ALHARBI *et al.*, 2018). Perante a variedade destes poluentes, persistência na natureza, e o seu consumo e utilização crescentes, Cientistas, Governos e ONG's empenham-se para entender: a complexidade dos riscos que estes poluentes nos oferecem; como frear ou cessar o uso dos considerados mais nocivos; e, como degradar os que já estão presentes no meio ambiente.

A Convenção de Estocolmo, através de seus anexos A, B e C busca orientar sobre os POP's que devem ser eliminados, restringidos e obter liberação reduzida, respectivamente.

Tabela 1: POP's listados no anexo A da Lista de Estocolmo - 2019

Anexo A - Eliminação		
<i>Aldrin</i>	<i>Chlordane</i>	<i>Chlordecone</i>
<i>Hexabromobiphenyl</i>	<i>Dicofol</i>	<i>Dieldrin</i>
<i>Endrin</i>	<i>Heptachlor</i>	<i>Toxaphene</i>
<i>Pentachlorophenol and its salts and esters</i>	<i>Decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE)</i>	<i>Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether</i>
<i>Hexachlorobenzene (HCB)</i>	<i>Hexachlorobutadiene</i>	<i>Alpha hexachlorocyclohexane</i>
<i>Beta hexachlorocyclohexane</i>	<i>Polychlorinated biphenyls (PCB)</i>	<i>Mirex</i>
<i>Pentachlorobenzene</i>	<i>Hexabromocyclododecane (HBCDD)</i>	<i>Lindane</i>
<i>Polychlorinated naphthalenes</i>	<i>Perfluorooctanoic acid (PFOA)</i>	<i>Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs)</i>
<i>Technical endosulfan and its related isomers</i>	<i>Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether</i>	

Tabela 2: POP's listados no anexo B da Lista de Estocolmo - 2019

Anexo B - Restrição	
<i>DDT</i>	<i>Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF)</i>

Tabela 3: POP's listados no anexo C da Lista de Estocolmo - 2019

Anexo C - Liberação reduzida		
<i>Hexachlorobenzene (HCB)</i>	<i>Hexachlorobutadiene (HCBD)</i>	<i>Pentachlorobenzene</i>
<i>Polychlorinated naphthalenes</i>	<i>Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)</i>	
<i>Polychlorinated biphenyls (PCB)</i>	<i>Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD)</i>	

Além disso, em território nacional, o Decreto N° 24.643, de julho de 1934, no Livro II, Título VI, nos Artigos 109, 110 e 111, estabelece que, deve haver a obrigação e responsabilização criminal, para pessoas físicas ou jurídicas, que contaminem afluentes, cursos ou quaisquer reservatórios hídricos, ou ainda, prejudicarem à terceiros, que necessitem destes para sobreviverem.

Parâmetros de contaminação permitidos são informados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução n°. 357 de 17 de março de 2005, capítulo II, artigo 3°. com treze categorias existentes de águas doces, salobras e salinas classificadas de acordo com a qualidade exigida para seu devido uso.

- pH entre 5 e 9;

- 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;
- Materiais sedimentáveis: até 1 mg.L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- 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;
- Óleos e graxas: óleos minerais: até 20 mg.L⁻¹; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg.L⁻¹;
- Ausência de materiais flutuantes;
- 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.

Posteriormente, através da resolução nº430 de 13 de maio de 2011, seção II e artigo 16, alterando parcialmente e complementando a resolução nº357 de 17 de março de 2005, descreve diretrizes ambientais e estabelece as condições e padrões de exigência para o descarte de efluentes, e passam a ser fielmente reproduzidos as diretrizes relacionadas aos parâmetros inorgânicos e orgânicos de requisitos para o descarte apropriado de efluentes. Estes estão relacionados na Tabela 4 e 5, respectivamente.

Apesar de que, o parágrafo único do artigo 7º. da resolução 357/2005 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.”*

Tabela 4: Parametros inorgânicos e valores permitidos para lançamentos em cursos hídricos. *Adaptado: Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011*

Parâmetros inorgânico	Valores máximos (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Merúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

Tabela 5: Parametros orgânicos e valores permitidos para lançamentos em cursos hídricos. *Adaptado: Resolução CONAMA, N° 430, de 23 de maio de 2011*

Parâmetros orgânico	Valores máximos (mg L⁻¹)
Benzeno	1,2
Clorofórmio	1,0
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5
Tetracloroeto de carbono	1,0
Tricloroeteno	1,0
Tolueno	1,2
Xileno	1,6

Então, devido à baixa eficiência ou à ausência de uma estação de tratamento de efluente, bem como pela utilização de tecnologias inadequadas e ineficiente para a devida descontaminação e o descarte clandestino, os efluentes não tratados de forma eficiente são reintroduzidos ao meio ambiente com grande potencial bioacumulativo, carcinogênico e nocivo à fauna e flora ambiental. Demandando assim, grande estudo para sua degradação no meio ambiente.

3.1.1 Corantes Têxteis

Corantes têxteis podem ser orgânicos ou inorgânicos, e ter existência de forma natural ou sintética, e são ferramentas muito utilizadas desde os primórdios da humanidade. Geralmente, estes possuem uma longa cadeia carbônica, com grupos cromóforos que caracterizam quimicamente estes compostos, já que são responsáveis pela coloração característica de cada pigmento e/ou aderência em um substrato (tecido, lã ou fibra). Entre os variados grupos, destacam-se os amínicos, sulfonados, azos, antraquinonas, etc.

3.1.1.1 Rodamina B (Rhodamine b - Rhb)

A Rodamina-B (RhB), com estrutura química apresentada na Figura 1, e nome científico: Cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamonio) é um azo corante catiônico violeta da classe dos xantenos (JEDYNAK *et al.*, 2019), tem boa solubilidade em meio aquoso, exibe uma coloração rosa intensa e é estável em diferentes valores de pH, apesar de torna-se um poluente orgânico ácido e não biodegradável na forma de cátion amônio quaternário (HU *et al.*, 2020).

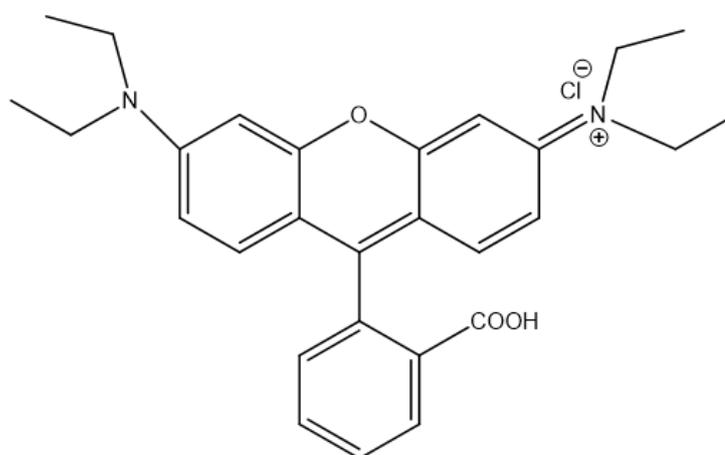


Figura 1: Estrutura Química da Rodamina B. *Fonte: Autoria Própria*

A Rhb tem absorção máxima nos comprimentos de onda de 542nm a 544nm e é

Tabela 6: Informações sobre o Corante Rodamina B (PubChem).

Rodamina B (Rhb)	
Fórmula Química	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Classe	Xantenos
Peso Molecular	479,0 g/mol
Comprimento de onda com absorvância máxima	542-544 nm

muito utilizado como simulador de contaminante em testes fotocatalíticos, bem como é usado como corante na indústria de tecidos, lã, papel, tonners de impressão e como reagente analíticos (TARIQ *et al.*, 2020). Assim, estando presente em indústrias têxtil, alimentícia e cosmética. Seu descarte irregular é extremamente nocivo, pois pode causar contaminação em ambientes aquáticos, apresentando alta resistência à degradação biológica e química. Além de ser considerado um corante perigoso e cancerígeno.

No estudo de Arathi e Madras (2007), várias soluções com diferentes concentrações de Rhb sofreram degradação bem sucedida perante um ensaio fotocatalítico sob luz UV de uma lâmpada de Mercúrio emitindo, predominantemente, 365nm de comprimento de onda (3,4eV). Os catalizadores das reações foram dois tipos de TiO_2 diferentes, um modelo comercial (Degussa P25) e outro sintetizado via combustão. É de se destacar o melhor rendimento do material sintetizado por combustão, no entanto, há necessidade de se utilizar luz solar como iniciadora do processo de degradação, consequentemente, buscar semicondutores com propriedades mais atrativas que o TiO_2 .

3.1.1.2 Azul de Metileno (Methylene Blue - MB)

O Azul Metileno (MB) é um corante Catiônico, da classe dos azos, com absorvância máxima em comprimentos de onda de 665nm. Este exibe uma coloração azul intensa, tanto em pó, como diluído em água. A sua estrutura química é mostrada na Figura 2.

Este corante tem sido produzido e usado para diversos propósitos, nos quais se destacam o tingimento de algodão, lã, papel e tecidos (jeans), cosméticos, tingidores de cabelo e indicador de reações químicas. Se ingerido pode apresentar riscos a saúde, ocasionando náuseas, vômito, diarreia, dificuldade de respiração e danos ao sistema nervoso, além de uma nível carcinogênico alto. Ocasiona poluição estética e eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa (ALMEIDA *et al.*, 2005). Portanto, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias para sua degradação nos

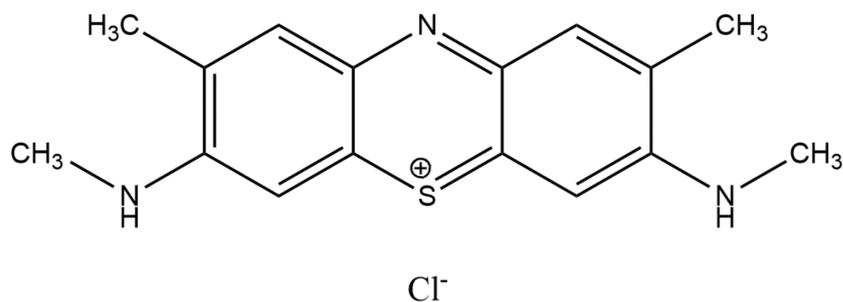


Figura 2: Estrutura Química do Azul Metileno *Fonte: Autoria Própria*

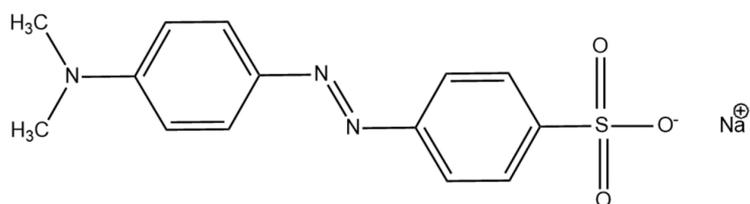


Figura 3: Estrutura Química do Alaranjado de Metila *Fonte: Autoria Própria*

ambientes aquáticos.

Tabela 7: Informações sobre o Corante Azul de metileno (PubChem).

Azul de Metileno (MB)	
Fórmula Química	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Classe	Azos
Peso Molecular	319,9 g/mol
Comprimento de onda com absorvância máxima	665 nm

Este corante, conforme a pesquisa de Houas *et al.* (2001) pode ser completamente degradado durante 60 e 120min sob luz UV de 290nm e 340nm, respectivamente, utilizando-se do TiO_2 como fotocatalisador. Xu, Rangaiah e Zhao (2014) também obtiveram sucesso na degradação variando parâmetros como: Concentração de MB, Concentração de TiO_2 (20, 25, 30 e 35ppm) e fontes de radiação (Lampada de Mercúrio de 300 e 500W e Lampada de Xenon de 350W).

3.1.1.3 Alaranjado de Metila (Methylene Orange - MO)

O Alaranjado de metila é um corante aniônico e do tipo azoico, devido a presença do Azo em sua estrutura química, exemplificada na Figura 3. Tem absorvância máxima em comprimentos de onda próximo dos 465nm e destaca-se na sua utilização como reagente químico nas indústrias de alimentos, papel, couro e têxteis.

Tabela 8: Informações sobre o Corante Alaranjado de Metila (PubChem).

Alaranjado de Metila (MO)	
Fórmula Química	$C_{14}H_{14}N_{30}NaO_3S$
Classe	Azo
Peso Molecular	327,34 g/mol
Comprimento de onda com absorvância máxima	465 nm

A literatura relata a degradação deste corante utilizando TiO_2 (AL-QARADAWI; SALMAN, 2002), ZnO (KUMAR; KUMAR; UMAR, 2014) e ZrO_2 (BASAHHEL *et al.*, 2015).

3.2 Processo de Remediação de Poluentes em meio aquoso

3.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico muito utilizado na descontaminação de meios aquosos, e basicamente se refere a transferência de massa de uma substância na fase gasosa ou líquida para a superfície e/ou interface de outra substância na fase sólida. Onde denominamos o líquido ou gás como adsorvato, e o material sólido como adsorvente. Para fins de remediação de meios aquáticos, consideramos apenas a adsorção líquido-sólido (WANG *et al.*, 2020).

A adsorção é classificada em duas categorias: Adsorção química, que comumente ocorre em uma monocamada formada pelo adsorvato na superfície do adsorvente; e, a Adsorção Física, que geralmente ocorre em múltiplas camadas formadas na interface adsorvato-adsorvente. A adsorção física é um processo de adsorção mais discreto e fraco, onde destacam-se a presença das Forças mostradas na Figura 4.

- Forças de Van Der Waals: Atração entre dipolos elétricos;
- Interação eletrostática (Força Coloumbiana): Atração entre diferentes superfícies com cargas elétricas opostas;
- Pontes de Hidrogênio: Ligação do Hidrogênio á um átomo com alta eletronegatividade;
- Interação π - π : Ligação dupla entre carbonos ou anéis benzênicos;
- Interação Hidrofóbica: Atração entre adsorvente não polar e poluente hidrofóbico;

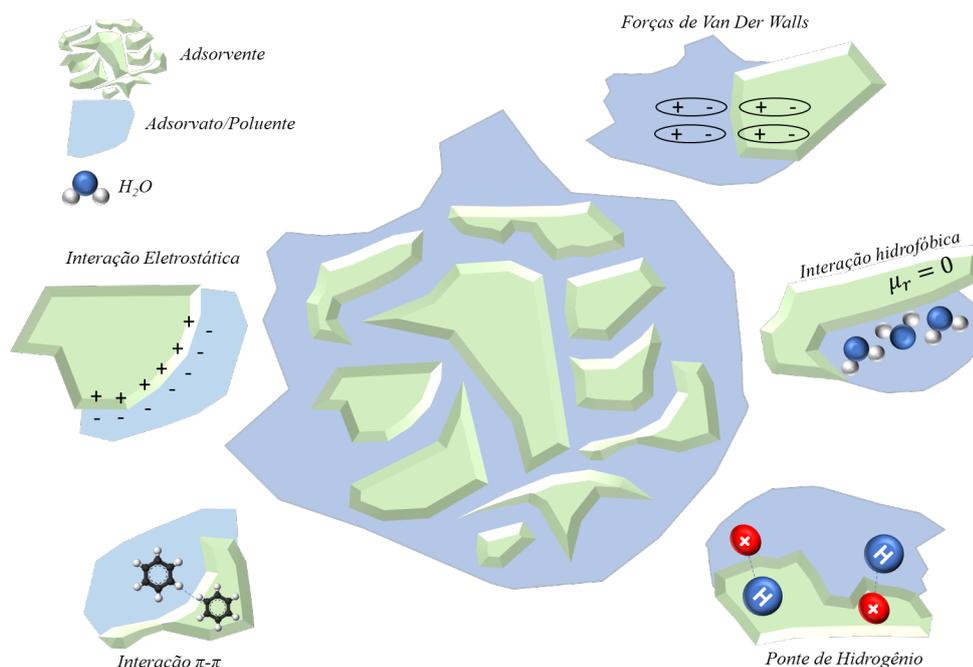


Figura 4: Tipos de Adsorção Física *Fonte: Autoria Própria*

Já a adsorção química, exige maiores energias de ativações e é caracterizada pela formação de ligações químicas entre o adsorvato e adsorvente por meio de:

- Troca íon/ligante: Troca dos ligantes de superfície do adsorvente por íons presentes no poluente, devido a presença de grupos funcionais versáteis ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, SO_3H , etc.)
- Interação ácido-base de Lewis: Acepção de elétrons por parte dos óxidos (Ácido de Lewis fraco) e doação de elétrons por parte dos poluentes iônicos (Base de Lewis);
- Redução/Oxidação: Transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

3.2.2 Fotocatálise

A fotocatálise é uma técnica de remediação que se utiliza da oxidação química, e consequente, degradação da molécula orgânica iniciada após um semicondutor em meio aquoso ser irradiado por fótons. Sua origem se dá na pesquisa de Fujishima, Honda *et al.* (1972) ao produzir combustível alternativo em células fotoeletroquímicas, o processo descrito era exatamente a oxidação da água em suspensão com TiO_2 , gerando hidrogênio e oxigênio.

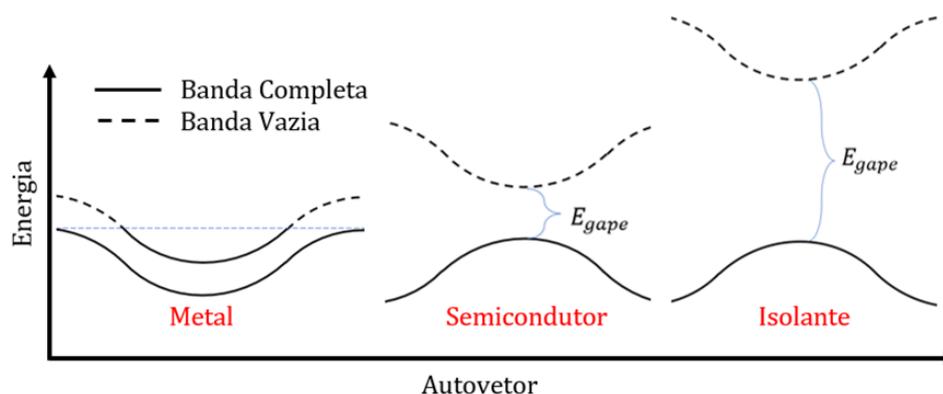


Figura 5: Bandas de energias para um Metal, semicondutor e isolante *Fonte: Autoria Própria*

Desde então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos, pois comparado com outros métodos convencionais de oxidação química, a fotocatalise é mais efetiva porque semicondutores são mais baratos e capazes de desestabilizar a estrutura molecular, o que resulta na descoloração inicial de grupos cromóforos, conduzindo ao processo de mineralização. Neste caso, formação de moléculas de água, gases, e compostos incolores atóxicos de baixo peso molecular devido aos sucessivos ataques a cadeia carbônica.

Isto só é possível devido as características dos semicondutores, uma classificação para a matéria em estado sólido. Dentre suas características, destaca-se a forma de transporte eletrônico ou iônico que pode ocorrer ou não, conforme a classificação. Seguindo o Teorema de Bloch e suas aproximações, podemos dividir a matéria em 3 classes no que se refere à resposta devido a um potencial periódico aplicado, no caso, a irradiação por fótons:

- Metais: Materiais com banda de condução (CB) e banda de valência (VB) sobrepostas;
- Semicondutores: Cristais com VB e CB separadas por um "gap" de energia (E_{gap}), comumente menor que 4eV;
- Isolantes: Materiais com VB e CB distanciadas por um "gap" de energia (E_{gap}) maior que 4eV;

A existência de tal bandgap nos semicondutores resulta na excitação dos elétrons da VB para a CB se o valor de energia de um fóton que incidir sobre o material for igual ou superior ao bandgap ($E_{foton} \geq E_{gap}$). Consequentemente á essa fotoexcitação, ocorre

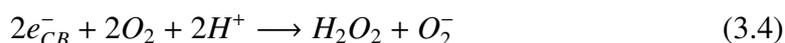
o surgimento do par elétron / buraco (e^-/h^+) que pode migrar para a superfície do semicondutor e iniciar as reações de oxidação em ambas as bandas, conforme Equação 3.1.



Neste processo, é possível destacar a formação de radicais hidroxilo (HO^\bullet) na VB, resultando da oxidação das moléculas de águas (3.2), e posteriormente, oxidação do radical hidroxilo (3.3).

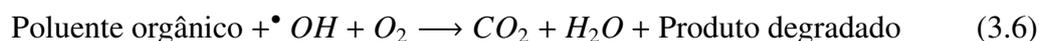


Já na CB, ocorre a captura dos elétrons e conseqüente redução das moléculas de oxigênio dissolvidas no meio, ocasionando o surgimento de radicais superóxidos e hidróxido de hidrogênio (3.4), este último também pode sofrer redução pelo elétron na CB e gerar mais radicais hidroxilos (3.5).



Devido a elevada instabilidade destas espécies químicas e a disponibilidade de ligações químicas com elétrons disponíveis na cadeia do poluente orgânico, ocorre preferivelmente o ataque, e posterior quebra destas referidas ligações pelos radicais presentes no meio reacional. Portanto, desestabilizando a estrutura molecular que resulta na descoloração inicial de grupos cromóforos, conduzindo ao processo de mineralização. Neste caso, formação de moléculas de água, gases, e compostos incolores atóxicos de baixo peso molecular pelos sucessivos ataques a cadeia carbônica.

O processo inteiro de fotocatalise é ilustrado na figura 6, além do que, o mecanismo geral de fotocatalise pode ser sintetizado na equação abaixo:



Fatores que influenciam um ensaio fotocatalítico, além desta característica intrínseca do semicondutor, são os parâmetros de pH, agitação da solução, temperatura, oxigenação, concentração do fotocatalisador, etc. Sendo importante destacar que os e^- fotoinduzidos podem rapidamente recombinar-se com o h^+ na ausência de sequestradores radicalares na superfície do semicondutor em um curto intervalo de tempo, é

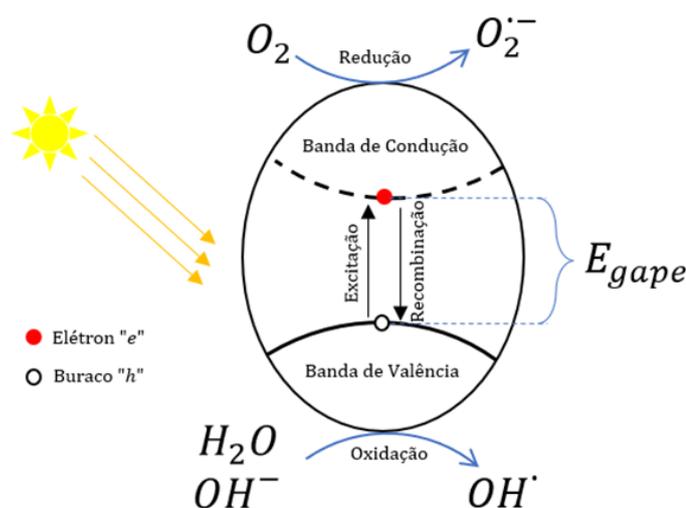


Figura 6: Processos de fotooxidação e Fotoredução em fotocatalise. *Fonte: Autoria Própria*

necessário existir sequestradores específicos para suprimir a recombinação, e obter a maior eficiência para maior eficiência

3.3 Fotocatalisadores

Fotocatalisadores são semicondutores utilizados na aceleração das reações de degradação em certos efluentes. Dentre os variados semicondutores obtidos para essa aplicação, destacam-se o Dióxido de Titânio - TiO_2 , Dióxido de Estanho - SnO_2 e Óxido de Zinco - ZnO presentes na figura 7.

No entanto, o band gap de energia para estes cristais é considerado "largo". Uma vez que, a fotoexcitação só ocorre com fótons de energia maior que 3eV, radiação esta pertencente ao espectro Ultravioleta.

Para estreitamento do band gap e melhora da atividade fotocatalítica podem ser feito diversos procedimentos, dentre os mais comuns estão: Variação dos métodos e parâmetros de síntese, Heterojunção (YULIZAR *et al.*, 2022), (CHANG *et al.*, 2022), Síntese de óxidos multi metálicos (FARSI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2022), Dopagem (ZHU *et al.*, 2022) ou nanocompósitos (AHMED *et al.*, 2022). Perante isto, o semicondutor de escolha do trabalho trata-se de um óxido multi-metálico da classe dos Tungstos.

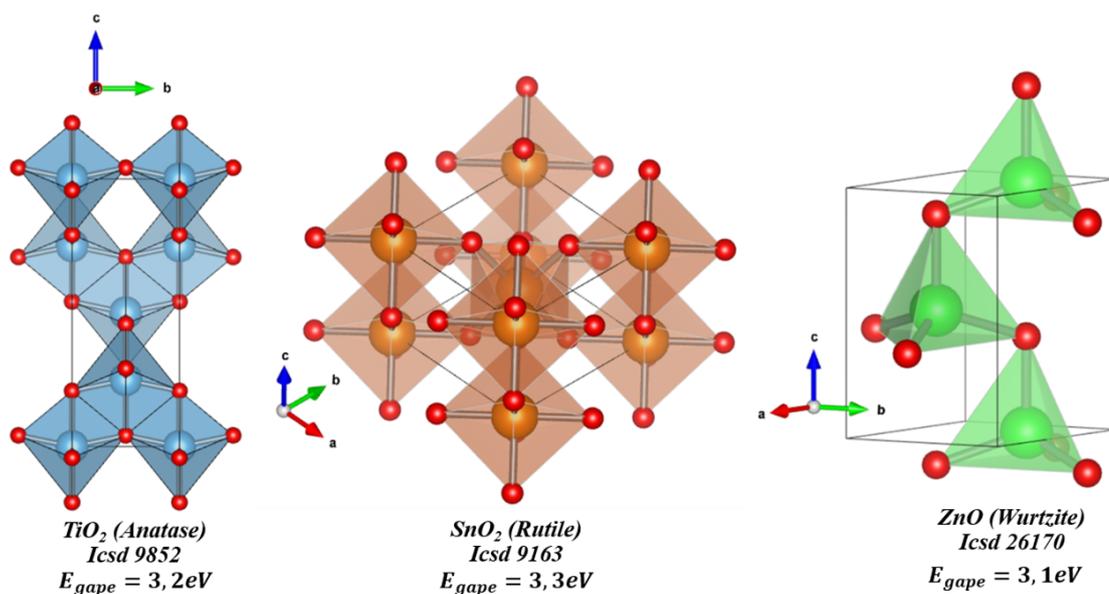


Figura 7: Exemplos de Semicondutores: TiO_2 , SnO_2 e ZnO . Fonte: Autoria Própria

3.3.1 Tungstatos

Tungstato é uma classe de óxidos descritos genericamente com a fórmula MWO_4 . Onde M é um cátion bivalente, geralmente, outro metal. Os tungstatos são candidatos em potencial para aplicações em fotocatalise, e vem recebendo muita atenção juntamente com a classe dos molibdatos, onde o Tungstênio-W é substituído por Molibdênio-Mo, grosseiramente falando.

Há uma gama de cátions bivalentes possíveis para formação de um tungstato, e sua estrutura depende do raio catiônico de M^{2+} . Raios catiônicos maiores ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$ e Sr) tem estrutura tetragonal (scheelite) e raios catiônicos menores ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Sn}$ e Ni) tem estrutura monoclinica (wolframite). As estruturas citadas estão presentes em exemplos específicos na Figura 8. Há de se compreender que modificações nos poliedros são possíveis para cada M^{2+} .

Observando na literatura, tungstatos com raios catiônicos maiores tem bandgap maior que o TiO_2 , o que inviabiliza suas utilizações em fotocatalise com luz visível, já os com raios catiônicos menores, tem bandgap menor que o TiO_2 (KE *et al.*, 2018), o que os tornam mais atraentes à pesquisa, pois ficam com bandgap próximo ao obtido com luz solar.

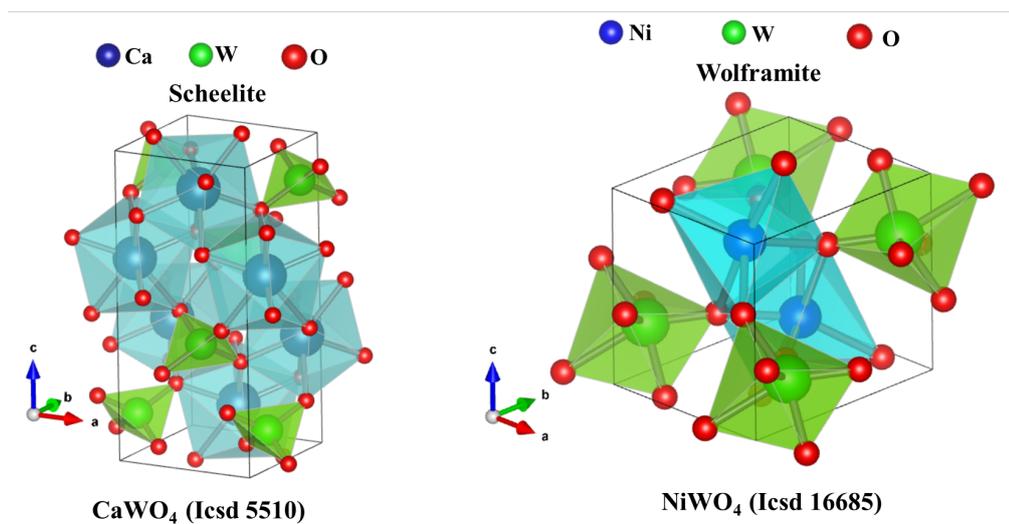


Figura 8: Estrutura "Scheelite" do CaWO₄ e "Wolframite" do NiWO₄. *Fonte: Autoria Própria*

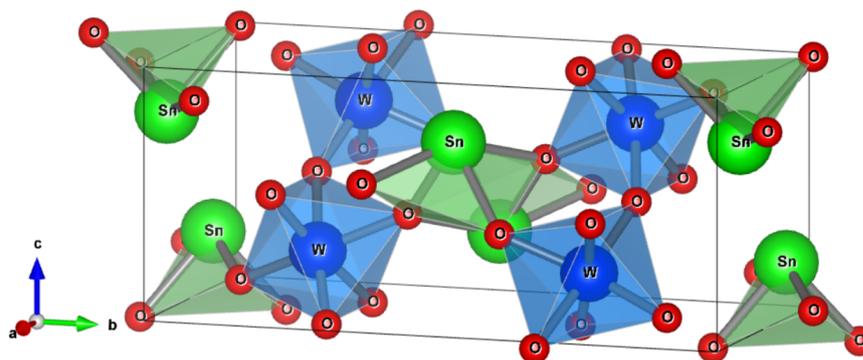
Tabela 9: Raio iônico e Bandgap de alguns Tungstatos (Adaptado: Ke *et al.* (2018))

<i>Tungstato</i>	<i>Raio iônico</i> (Å)	<i>Bandgap</i> (eV)	<i>Referências</i>
BaWO ₄	1,42	4,79	Shivakumara <i>et al.</i> (2015)
PbWO ₄	1,29	3,2	Pourmasoud <i>et al.</i> (2017)
SrWO ₄	1,26	4,66	Shivakumara <i>et al.</i> (2015)
CaWO ₄	1,12	4,27	Shivakumara <i>et al.</i> (2015)
CdWO ₄	0,95	3,77	Tong <i>et al.</i> (2010b)
ZnWO ₄	0,74	3,37	Hosseinpour-Mashkani, Maddahfar e Sobhani-Nasab (2016)
CuWO ₄	0,73	3,2	Hosseinpour-Mashkani e Sobhani-Nasab Ali (2016)
MgWO ₄	0,72	4,19	Wannapop, Thongtem e Thongtem Somchai (2012)
SnWO ₄	0,69	2,27	Raj <i>et al.</i> (2016)
NiWO ₄	0,69	2,54	Karthiga <i>et al.</i> (2015)
MnWO ₄	0,66	2,97	Tong <i>et al.</i> (2010a)
CoWO ₄	0,65	2,5	Ahmed <i>et al.</i> (2016)
FeWO ₄	0,61	2,16	Gao e Liu (2017)

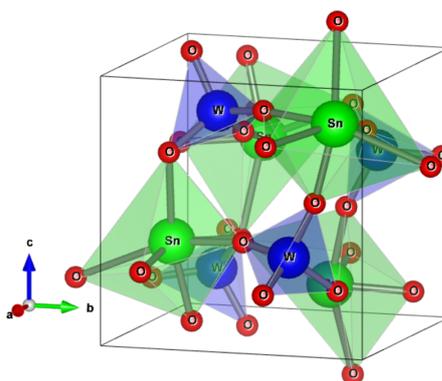
Em face disto, é escolhido o Tungstato de Estanho (SnWO₄), especificamente em sua fase beta (β), para síntese, análise de características estruturais e morfológicas, além de verificação da performance fotocatalítica.

3.3.2 Tungstato de Estanho - SnWO_4

O tungstato de estanho é um óxido bimetálico que possui dois polimorfos diferentes: $\alpha\text{-SnWO}_4$ com estrutura ortorrômbica de grupo espacial ($P2_1a$) e $\beta\text{-SnWO}_4$ com estrutura cúbica do grupo espacial ($P2_13$), conforme a figura 9. A fase α é estável abaixo de 670°C e a fase β é estável acima de 670°C . Portanto, sendo possível a transição da fase $\alpha \rightarrow \beta$.



(a) $\alpha\text{-SnWO}_4$ - ICSD 2147



(b) $\beta\text{-SnWO}_4$ - ICSD 2840

Figura 9: Estrutura (a) ortorrômbica do $\alpha\text{-SnWO}_4$ e (b) cúbica do $\beta\text{-SnWO}_4$

O $\beta\text{-SnWO}_4$ foi reportado pela primeira vez no estudo de Jeitschko e Sleight (1972), onde microcristais de $\beta\text{-SnWO}_4$ foram obtidos em temperatura ambiente através do (rapid quenching) resfriamento térmico brusco da fase $\alpha\text{-SnWO}_4$. Esta, por sua vez, acabara de ser obtida através do tratamento térmico de uma solução equimolar de: Óxido de estanho (SnO) + Trióxido de tungstênio (WO_3) ou 3 Dióxido de estanho (SnO_2) + 2 Trióxido de Tungstênio (WO_3) + 1 Tungstênio (W) à uma temperatura de 600°C à 900°C durante o período de 1 à 10 horas.

A fase β tem melhores propriedades fotocatalíticas em comparação com a fase α , os band gaps desses materiais são relatados como $2,9\text{eV}$ para $\alpha\text{-SnWO}_4$ e $2,68\text{eV}$ para

β -SnWO₄ (CHO *et al.*, 2009), mas podem variar conforme o método e parâmetros de obtenção.

Dando foco na fase beta, podemos destacar a presença de tetraedros [WO₄] e octaedros [SnO₆] bem distorcidos devido ao efeito par solitário do Sn²⁺, conforme figura 10(b) e 10(c).

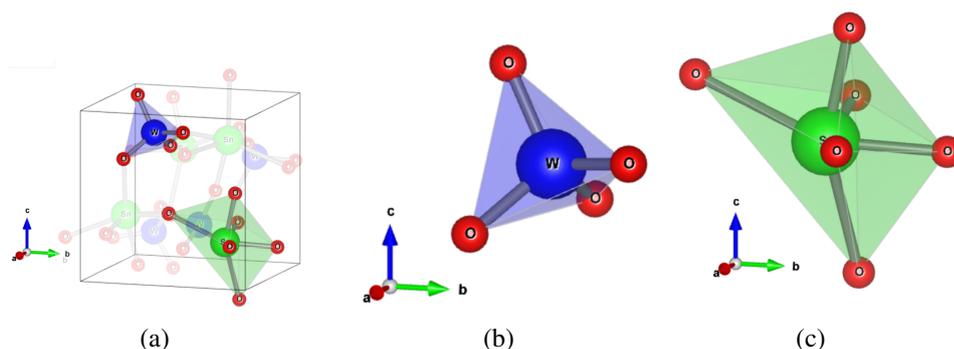


Figura 10: (a) Célula unitário do β -SnWO₄, (b) Tetraedro [WO₄] e (c) Octaedro [SnO₆]

Mirsadeghi *et al.* (2021) reporta a sintetização do β -SnWO₄ através da precipitação química de uma solução de Cloreto de Estanho (SnCl₂) e Tungstato de Sódio (Na₂WO₄, após filtrado, lavado com água e etanol e secado em estufa à 70°C por 4h, resultou-se em uma amostra de α -SnWO₄ que foi posta em um forno sob atmosfera de nitrogênio à 800°C por 4h para ocorrência da transição de fase α -SnWO₄ \rightarrow β -SnWO₄, após transição, a amostra foi ligeiramente resfriada para 700°C com banho de gelo, e depois de estabilizar em temperatura ambiente foi obtido a fase beta com bandgap de 2,8eV e performance fotocatalítica de 93% de degradação da solução do corante Alanranjado de metila e 98% de degradação da solução de Zolpidem sob radiação de uma lampada de Mercúrio de 250W e comprimento de onda de 280nm.

Aarthi e Madras (2007) também reporta a utilização do β -SnWO₄ na degradação dos corante Rosa Bengal (RB) e Azul metileno (MB), obtendo eficiência de 91 e 73% respectivamente. Além, de conseguir a melhoria desta eficiência para 98 e 94% após síntese de um nanocomposito de β -SnWO₄ e óxido reduzido de grafeno.

Warmuth e Feldmann (2019) reporta ainda, a dependência da performance fotocatalítica com o tipo de estrutura e superfície de contato, sintetizando diversas estruturas de β -SnWO₄ através do método de síntese microondas assistido e polyol. Estruturas tetraédricas, tetraedros e octaedros truncados e cubos de pontas longas e curvas foram obtidos e sua performance de degradação do corante rodamina b foi investigado, resultando na baixa degradação causada pelas estruturas cúbicas e octaedros truncados,

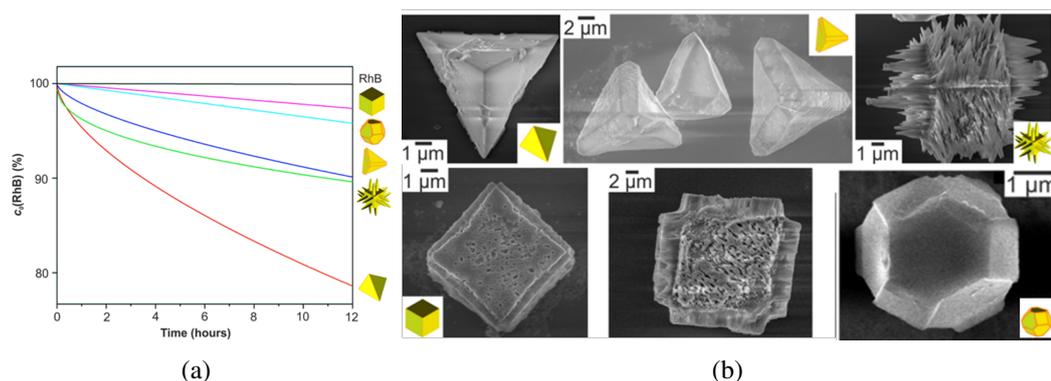


Figura 11: (a) Performance fotocatalítica para o β -SnWO₄ com diversos tipos de estrutura e (b) microscopia eletrônica de varredura das estruturas variadas *Adaptado:(WARMUTH; FELDMANN, 2019)*

seguidos das estruturas tetaédrica truncada e cubos de pontas longas, e por fim a maior degradação para a estrutura tetraédrica. A figura 11 ilustra as superfícies obtidas e performance fotocatalítica do trabalho.

Além de atividade fotocatalítica, o β -SnWO₄ apresenta outras características interessantes, como propriedades eletroquímicas para aplicação em baterias de estado sólido. Por exemplo, Aarthi e Madras (2007) além da degradação de corantes, reporta a utilização em ânodos de baterias de íon-lítio exibindo uma capacidade de descarga inicial de 1351 mAhg⁻¹, capacidade específica de 35 e 271 mAhg⁻¹ para taxas de corrente de 0.1 e 3C. Além de um aumento para 165 e 578 mAhg⁻¹ para o β -SnWO₄-rGO, um nanocompósito formado entre o Tungstato de Estanho na sua fase β e o Óxido de Grafeno.

Enquanto, Sumedha *et al.* (2021) relata a mesma utilização em ânodos de bateria de íon-lítio, com uma capacidade de descarga inicial de 1180mAhg⁻¹ e capacidade específica de 54 e 600mAhg⁻¹ para taxas de corrente de 0,1 e 3C, respectivamente.

Já na pesquisa de Ede e Kundu (2015), tal cristal é sintetizado para aplicação em ânodos de capacitores, onde valores de Capacitância Específica observado em taxas de varredura de 5mVs⁻¹ alcançaram 242 Fg⁻¹, juntamente com um excelente ciclo de longa vida com 85% desta capacitância sendo mantida após 4.000 ciclos à uma densidade de corrente de 10mAcm⁻².

3.3.3 Métodos de obtenção do SnWO_4

3.3.3.1 Síntese Hidrotermal Convencional (HC) e Micro-ondas (MW)

O termo “hidrotermal” é proveniente da Geologia, refere-se ao processo natural de formação rochosa num regime de altas temperaturas e elevada pressão em meios aquáticos (GERSTEN *et al.*, 2002). Reproduzido em laboratório, a rota química hidrotermal convencional (HC) ou Micro-ondas (MW) é usado na obtenção de cristais na escala micro e nano. O crescimento e morfologia destes podem ser controlados por vários parâmetros, como: Temperatura, pressão, Potência, tempo de síntese, pH da solução, agitação, presença de surfactantes, etc.

HC foi o primeiro método de obtenção de cristais de $\beta\text{-SnWO}_4$ por Jeitschko e Sleight (1972). Enquanto Sumedha *et al.* (2021) reportou a obtenção do $\beta\text{-SnWO}_4$ através do tratamento térmico rápido em micro-ondas à 900W de uma solução de Cloreto de estanho (SnCl_2) + Ácido túngstico (H_2WO_4) durante 5min, e posteriormente, calcinação de 700°C durante 4 horas.

Além disso, Ede e Kundu (2015) também reporta a síntese do $\beta\text{-SnWO}_4$ por MW, no entanto foi tratado termicamente durante 6min uma solução de Cloreto de Estanho (SnCl_2) + Tungstato de Sódio di-hidratado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.3.3.2 Síntese Sono-químico (SQ)

O método de Síntese sono-químico se utiliza de vibrações acústicas aplicada sobre reagentes para aquisição de materiais nanoestruturados. Estas vibrações longitudinais mecânicas que se propagam através de um meio aquoso, contendo os reagentes, podem ser agrupada em: infra-som (frequências inferiores a 30 Hz), som audível (faixa de frequência de 30 Hz a 20 kHz) e ultra-som (frequências superiores a 20 kHz).

Para a síntese, é preferível altos valores de frequência, conseqüentemente, altos valores de energia transmitida para solução para formação dos nanomateriais. As vibrações ultrassônicas são divididas em vibrações de baixa frequência (intervalo de frequência de 20 kHz a 1 MHz) e de alta frequência (frequências superiores de 1 MHz).

Para o crescimento de cristais, é essencial o fenômeno da cavitação acústica, que se refere a formação e posterior colapso de bolhas que são geradas no processo de síntese através da oscilação do campo sonoro aplicado na solução. Estas quando evoluem para um tamanho crítico sofrem uma severa implosão responsável por elevadas temperaturas e altas pressões no interior da bolha (Hot Spot), estas condições extremas caracterizam o processo sono-químico.

Raj *et al.* (2016) relata a síntese de vários cristais de β -SnWO₄ através do método SQ. Onde uma solução de SnCl₂ + NaWO₄ • 2H₂O foram sonicadas por 2 horas e calcinadas a 300°C e 700°C. Logo, amostras antes e depois da sonicação, com e sem tratamento térmico tiveram atividade fotocatalítica investigada num sistema utilizando luz UV com soluções de peroxodissulfato, peroxodissulfatos e peróxido de hidrogênio. Os bandgaps obtidos para os tungstatos foi de 2,19-2,27 eV e foi obtida degradação de até 93% do corante Alaranjado de Metila (MO).

3.3.3.3 Síntese por Combustão em solução (SCS)

A síntese de combustão em solução (SCS) é um método que se utiliza de reações de redução-oxidação em sequência, como um efeito cascata. Comumente, emprega-se nitratos metálicos como oxidantes e vários redutores (DEGANELLO; TYAGI, 2018). A reação entra em combustão e altas temperaturas são adquiridas em um tempo de interação muito rápido.

Apesar de ser um método novo, oferece algumas vantagens salientáveis, como: Altas temperaturas de reação com pré-aquecimento baixo, aquecimento rápido após combustão, curta duração das reações, equipamento relativamente simples e produtos com alta pureza e escala micro ou nanométrica.

Este método foi utilizado para obtenção do β SnWO₄ na pesquisa de Alharthi *et al.* (2021), onde 220mg de Cloreto de estanho (SnCl₂), 240g Ácido túngstico (H₂WO₄) e 118g de Ácido succínico são homogenizados com 10ml de água deionizada e aquecidos em forno mufla à 500°C durante 5-7min. O bandgap obtido é de 3,2eV e performance fotocatalítica de 91% na degradação da solução do corante Rosa bengala e 73% na degradação da solução do corante Azul metileno sob radiação de uma lâmpada de tungstênio de 300W.

Alharthi, AlFawaz e Ahmad (2022) também relata a degradação de aproximadamente 94% da solução de Rosa Bengala sob luz de uma lampada de Tungstênio de 300W, mas com método de síntese sol-gel, obtendo nanocristais de β -SnWO₄ com bandgap de 3,04eV.

3.3.3.4 Moagem Mecânica de alta energia

Apesar de ser um método de síntese antigo, principalmente, para obter ligas metálicas de forma rápida, barata e em escala laboratorial ou em larga escala. A sua utilização tem sido cada vez mais frequente na síntese de óxidos semicondutores e materiais cerâmicos, cujo há necessidade de altas pressões e elevados valores de energia

transmitidos aos precursores e reagentes da síntese.

Existem dois tipos principais de moinhos, o moinho planetário e o vibratório. O moinho vibratório, especificamente, o utilizado neste trabalho do tipo SPEX M8000 presente na Figura 12, pode utilizar uma boa quantidade de amostra, cerca de 0,2 a 10g. O moinho possui um movimento de vibração em que o cilindro realiza movimentos em forma de “8”. A amplitude de vibração de 2,5cm com velocidade de rotação de 1725 rpm atribuem altas velocidades às esferas no interior do recipiente e, consequentemente, alta força de impacto das esferas.



Figura 12: Moinho Vibratório SPEX M8000

Já no moinho de bolas planetário, o movimento é semelhante à uma órbita, os vasos de moagem estão acoplados a um disco de suporte rotativo, enquanto um mecanismo faz o movimento de rotação em torno do seu próprio eixo simultaneamente. No moinho planetário a frequência de impacto, geralmente, é menor que no moinho SPEX, assim o moinho planetário é considerado como moinho de energia mais baixo.

O processo de moagem de alta energia ilustrado na Figura 13(a) realizado num moinho de esferas SPEX M8000, onde em um reator de INOX são colocadas esferas de aço endurecido (moedores) e os precursores em pó. De tal forma que a frequência de vibração pode chegar por volta de 200Hz em uma amplitude de 12mm, produzindo centenas de colisões por segundo e temperaturas elevadas de algumas centenas de graus Celsius (SONI, 2000).

As colisões que os precursores são submetidos ocasionam modificações em sua superfície, em função da energia transmitida do choque com as esferas ou paredes do reator, conforme Figura 13(b).

Este método incentiva a inicial solda entre os granulados que estão "macios", e posteriormente, quando estão resistentes o suficiente sofrem com a inserção de defeitos em sua estrutura, ocasionando a fragmentação das partículas, obtendo-se uma estrutura extremamente fina e em escala nanométrica. Em alguns casos, materiais completamente amorfos são obtidos devido a excessiva inserção de estresse mecânico num tempo de moagem mais longo, tais defeitos estruturais podem ser desejáveis para produzir propriedades específicas.

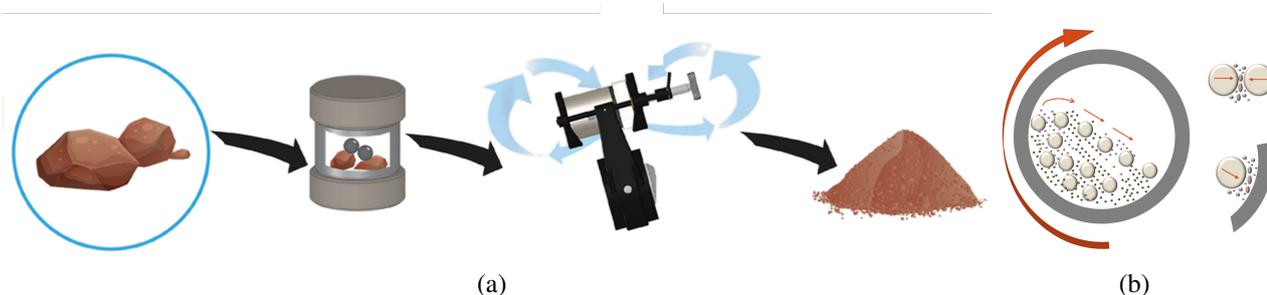


Figura 13: ((a) Etapas da Moagem mecânica de alta energia e (b) exemplificação do choque esfera-esfera e esfera-parede do reator

Os parâmetros que influenciam o produto final do processo de moagem de alta energia são:

- Energia de impacto, atrelada ao tipo de moinho e densidade dos corpos moedores
- Tamanho das esferas de moagem, diretamente ligadas à quantidade de entalpia gerada
- Temperatura, que poderá favorecer a soldagem ou permitir a ocorrência de fraturas
- Atmosfera, que poderá alterar a massa dos materiais reagentes e favorecer contaminação em casos que a oxidação não é desejada (no presente trabalho, o reabastecimento de oxigênio atmosférico no sistema é desejado e intencional, para viabilizar a formação do óxido)
- Velocidade do moinho, que influencia diretamente a quantidade de energia mecânica fornecida ao sistema

- Contaminação causada pela atmosfera e corpos moedores, que pode ser diminuída com o uso de diferentes tipos de jarros e esferas. Através das energias mecânicas fornecidas, os cristais moídos podem passar por uma sucessão de modificações estruturais, desde a diminuição de cristalitos, redução granulométrica, transição de fase e até completa amorfização
- Razão entre as massas dos corpos moedores e de matéria reagente, conhecida como BPR (Ball-to-powder ratio): a frequência de impactos aumenta com maiores BPRs, mas a energia por cada colisão diminui (devido ao maior consumo de energia para deslocar massas maiores de corpos moedores)

Dependendo destas variáveis, pode-se obter materiais estequiométricos, amorfos, quase-cristalinos, micro e nanocristalinos.

Devido ao fato deste método ser atraente do ponto de vista ambiental, ecológico, econômico e energético, ele foi utilizado para a síntese do Tungstato de Estanho, bem como também influencia o uso desta técnica de síntese para este cristal não ter sido relatado em literatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a síntese do Tungstato de Estanho em sua fase beta, foi utilizado-Sn em pó (99%, Sigma Aldrich) e Trióxido de Tungstênio- WO_3 (99% de pureza, Sigma Aldrich).

Já para a apuração de performance fotocatalítica, serão utilizados como simuladores de poluente: o corante analítico Rodamina b (95% de pureza, Sigma Aldrich).

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese por Moagem mecânica de alta energia

As amostras foram sintetizadas utilizando o método de moagem mecânica de altas energias em um moinho da marca Spex Sample Prep, modelo 8000M Mixer/mill, 1/3Hp de potência e 1725rpm. Os Precursores utilizados foram: $2,73 \times 10^{-3}$ mol de Trióxido de Tungstênio - WO_3 e $2,73 \times 10^{-3}$ mol de Estanho em pó - Sn, conforme Figura 14(a).

Tal moinho encontra-se no Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT) do Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM).

Os precursores foram despejados num reator justamente com as 14 esferas de aço endurecido 1100. Onde 6 esferas tinham 6mm de diâmetro, e 8 esferas de 4mm de diâmetro, com massa total das esferas de 18,3g, dando uma razão de massa bola-pó (BRP) de 18:1, conforme esquema de síntese da Figura 14(b).

Iniciou-se a moagem e para fins de comparação, foram sintetizadas amostras de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h e 5h (Figura 14(c)), além de armazenado a mistura física do Sn + WO_3 . Os produtos da síntese e mistura física foram denominados de SW-1/2h, SW-1h, SW-2h, SW-3h, SW-4h, SW-5h e Sn+ WO_3 , respectivamente.

Tais produtos não sofreram nenhum tratamento térmico posterior, e durante a sín-

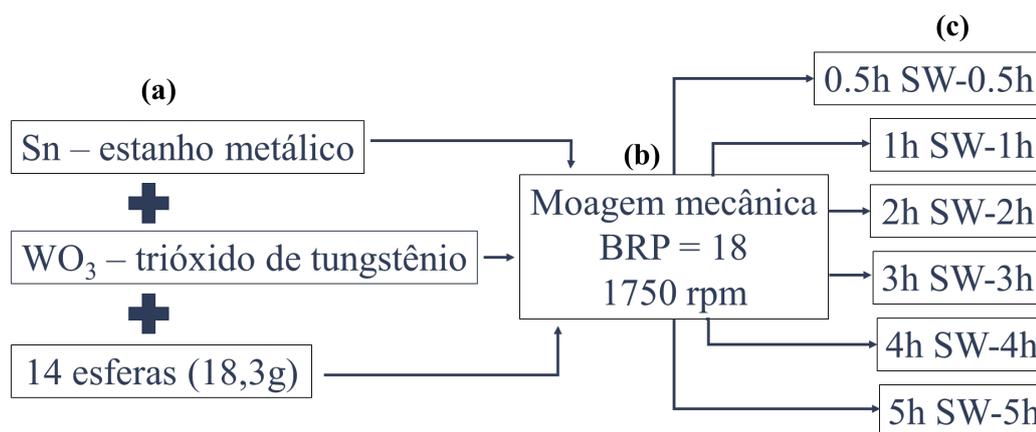


Figura 14: Etapas de síntese com (a) precursores, (b) parâmetros de moagem e (c) nomeação das amostras conforme tempo de moagem. *Fonte: Autoria Própria*

tese dos tempos mais longos (1,2,3,4 e 5h) a moagem foi interrompida e o reator foi aberto por 20 à 30 minutos para não ocorrer asfixiamento das amostras e favorecer a oxidação, conforme citado nos parâmetros que influenciam a moagem mecânica.

O Processo de formação dos microcristais de Tungstato de Estanho em sua fase β sucedeu de forma bem simples, utilizando somente os precursores em pó e sem utilização de soluções ou surfactantes, bem como evitou-se o ar rarefeito no interior do reator, para que no fim de 5h fosse obtido a estequiometria abaixo:



Este método aplicado na síntese deste mesmo material não foi encontrada, o que faz com que seja complexo os comentários quantitativos sem as devidas caracterizações.

4.2.2 Colorimetria

A colorimetria tem como objetivo registrar a reflectância no espectro visível das amostras e definir a coloração destas utilizando as coordenadas colorimétricas, afim de analisar possíveis mudanças cromáticas obtidas na síntese. Para tal caracterização foi utilizado um espectrômetro portátil da marca Delta Color, modelo Delta vista, operando com luz visível no intervalo de 400 a 700nm.

4.2.3 Caracterização por Difração de Raios-x - DRX

A Difração de Raios X (DRX) foi feita com objetivo de identificar a estrutura cristalina presente na composição das amostras sintetizadas, buscando compreender o tempo real de obtenção do β -SnWO₄ e diferenciar possíveis misturas de fases.

O Equipamento utilizado para extração dos dados foi um difratômetro da marca BRUKER, modelo D2 PHASER, operando com tubo de raios x com ânodo de cobre - CuK α ($\lambda = 0,154184\text{nm}$), com varredura 2θ de 10 a 80° e passos com velocidade de 0,02° por minuto. A tensão de 45kV sob corrente elétrica de 30mA.

Este equipamento encontra-se no Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT) do Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM).

Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database – ICSD. O refinamento dos parâmetros estruturais dos padrões de raios X pelo método de Rietveld foi realizado através do programa de domínio público FullProf Suite (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001).

4.2.3.1 Refinamento Rietveld

O padrão difratográfico de uma estrutura cristalina se baseia na difração dos raios x ao incidirem sobre o pó variando seu ângulo de incidência 2θ . Sempre que há interferência construtiva, ou seja, $2\theta = 2\theta_{hkl}$ ou $d = n\lambda/2$ a lei de Bragg é satisfeita (Equação 4.2), de forma que temos um pico de intensidade máxima.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar entre os Planos cristalográficos que são definidos pelos índices de Miller (h, k e l), θ é o ângulo de incidência do feixe e λ é o comprimento de onda do raio-x incidente.

Os picos máximos obtidos nesta varredura teoricamente são infinitamente estreitos, mas na realidade não são. Para aproximação dos valores teóricos e experimentais, comumente, utiliza-se o método de refinamento Rietveld (RR), inventado por Hugo Rietveld. Resumidamente, este método trata-se da minimização da diferença (residual) entre o perfil experimental de difração (observado) e o calculado pelo método. A função a ser minimizada, é descrita na equação 4.3.

$$S_y = \sum w_i(Y_{iobs} - Y_{icalc})^2 \quad (4.3)$$

Portanto, estes picos podem ser aproximados por perfis Gaussianos, Lorentzianos, Pseudo-Voights e outras funções ou deconvoluções existentes, tudo isso, para refinamento da estrutura e obtenção de características da célula unitária, mais precisamente verificando os parâmetros de rede (a, b, c, α , β e γ), posições atômicas (x, y e z) e volume da célula unitária (V). Os parâmetros de anisotropia, fator ocupacional e funções de largura de linha - FWHM (U, V e W) também são de grande importância para compreender o direcionamento preferencial de crescimento, planos cristalinos e microdeformações inerentes aos microcristais.

O nível de confiabilidade da análise precisa e medição de fase quantitativa da estrutura cristalina foram determinados através de uma análise dos "parâmetros R" do Refinamento Rietveld: como o perfil R (R_p), o R *expected* (esperado) (R_{exp}), o perfil R *weighted* ponderado (R_{wp}) e o R-Bragg (R_B), tais fatores estão disponíveis nas seguintes Equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_c - I_o)}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I(0) - I(c)|}{\sum |I(0)|} \quad (4.6)$$

$$R_p = \frac{\sum |I(0_i) - I(c_i)|}{\sum |I(0_i)|} \quad (4.7)$$

Onde, P e N representaram o número de parâmetros refinados e o número de pontos observados experimentalmente, e I_o e I_c apresentaram as intensidades de integração observada e calculada, respectivamente. Conseqüentemente, w_i foi o fator de peso ilustrativo no ponto i do perfil de difração.

Por último, a qualidade do ajuste χ^2 foi dado pela equação:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.8)$$

4.2.3.2 Tamanho do Cristalito e microdeformação

O tamanho do cristalito (D_{hkl}) microdeformação na rede (ϵ), foram estimados usando o modelo de Williamson-Hall, adotando-se a Equação 4.9.

$$\beta_T \cos\theta = \frac{k\lambda}{D_{hkl}} + 4\epsilon \sin\theta \quad (4.9)$$

Onde, k é a constante associada a forma da partícula ($k = 0.9$, para partículas esféricas), enquanto λ é o comprimento de onda da radiação do ânodo da fonte de raios X ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154184nm$), θ , é o ângulo de cada pico de difração e ϵ corresponde a microdeformação induzida na rede cristalina, e β_T a largura a meia altura dos picos de difração (FWHM). Neste caso, corrigidos pela contribuição instrumental apresentada na Equação 4.10.

$$\beta_T = \sqrt{B_{sample}^2 - B_{instr.}^2} \quad (4.10)$$

Onde, B_{sample}^2 é a largura experimental dos picos de difração coletados para o hexaboreto de lantânio (LaB_6) e $B_{instr.}^2$, a largura instrumental.

Os valores de microdeformação ϵ e tamanho médio de cristalito D_{hkl} foram obtidos a partir da equação da reta ($y = a + bx$), resultante do plot de $\beta_T \cos\theta$ em função de $4\sin\theta$. Desta forma, a microdeformação equivale ao coeficiente angular da reta (b) obtida para o ajuste dos pontos. Por outro lado, o tamanho de cristalito foi estimado pela equivalência $a = \frac{k\lambda}{D_{hkl}}$, ou seja, o valor do coeficiente linear.

4.2.4 Caracterização por Espectroscopia Raman - RAMAN

A Espectroscopia RAMAN, buscou identificar os modos vibracionais ativos na estrutura das amostras obtidas, para relacionar com sua respectiva simetria da fase cristalina do Tungstato de Estanho. As medidas foram realizadas num espectrômetro RAMAN, da marca BW TeK, modelo i-Raman-Plus, operando com linha de laser de 532 nm (verde), intervalo de integração de 15.000, 10 coadições e potência laser de 15mW no intervalo compreendido entre 50 a $1.100cm^{-1}$. Tal equipamento encontra-se na Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

4.2.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A avaliação das morfologias e composições elementares quantitativas dos materiais (Sn, W e O) foram realizadas em um microscópio eletrônico da Tescan, modelo Vega3 em alto vácuo equipado com EDS no Laboratório Temático de Microscopia e

Nanotecnologia (LTMN) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

As amostras analisadas foram depositadas nos substratos compostos de fita de carbono, necessitando serem metalizadas com ouro, submetendo-as por fim, a scanners com potência do feixe de 15kV, zoom de 8000 à 31.000X e spot de 5.0.

4.2.6 Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS - Diffuse reflectance spectroscopy)

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

O valores de bandgap 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 nm a velocidade de varredura de 5 nms⁻¹. Antes de cada leitura, a correção da linha de base foi realizada utilizando sulfato de bário (BaSO₄, Sigma-Aldrich, pureza > 99,9 %).

4.2.6.1 Plot de Kubelka Munk

O valor de bandgap (E_{gap}) para as amostras foi estimado adotando-se o modelo proposto por Kubelka-Munk. Neste caso, partindo do plot da função de Kubelka $[F(R)\nu h]^{1/2}$ versus energia do fóton ($h\nu$), onde o valor de E_{gap} é equivalente ao valor obtido para a extrapolação da seção reta da curva sobre o eixo x, o qual possui unidades e elétrons volts (eV).

Partindo dos valores de energia do bandgap foi possível estimar a posição das bandas de energia VB e CB das amostras WO₃, SW-4h e SW-5h, inicialmente, calculando a eletronegatividade de cada amostra através das Equações 4.11 e 4.12.

$$\chi_{WO_3} = \sqrt[4]{\chi W \chi O^3} \quad (4.11)$$

$$\chi_{SnWO_4} = \sqrt[6]{\chi Sn \chi W \chi O^4} \quad (4.12)$$

Onde χ_{Sn} , χW e χO são as eletronegatividades para o estanho (4,30 eV), tungstênio

(3,45 eV) e oxigênio (7,54 eV), respectivamente. Em seguida, a posição da banda de potencial CB (ECB) e VB (EVB) do trióxido de tungstênio e tungstato de estanho foram calculadas utilizando as equações 4.13 e 4.14.

$$E_{CB} = \chi - E_{free} - 0,5E_{gap} \quad (4.13)$$

$$E_{VB} = \chi - E_{free} + 0,5E_{gap} \quad (4.14)$$

Onde, E_{free} é a energia do elétron livre ($\pm 4,5$ eV) e E_{gap} é o bandgap obtido através do plot de Kubelka-Munk.

4.2.7 Fotocatálise do corante Rhb

Os ensaios fotocatalíticos realizados com as amostras sintetizadas buscaram estudar a degradação das moléculas do corante catiônico Rodamina B (RhB). Foram utilizados 50 mg das amostras para 50 mL de solução RhB em concentração de 5ppm com temperatura ambiente. A fonte de luz utilizada foram 4 lâmpadas UV-c de 254nm e 15W de potência. Os ensaios fotocatalíticos foram feitos em uma caixa criada no decorrer do trabalho para fotocatalise em radiação UV, no Laboratório do Green Group Recursos energéticos e nanomateriais, do Instituto Federal do Amazonas (IFAM). O ensaio durou 2 horas, com alíquotas retiradas à cada 10min para análise. Posteriormente, as alíquotas foram submetidas à espectroscopia de Uv-Vísivel num equipamento de modelo, Evollution 220 e marca Thermo Scientific, localizado na Central analítica de química da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese por Moagem mecânica de alta energia e colorimetria visível

Na Figura 15, estão apresentadas as capturas fotográficas das amostras obtidas para os diferentes tempos de síntese, o qual é possível inferir sobre a textura e padrão de cor. O trióxido de tungstênio é reportado na literatura como um material de cor verde característico (SZILÁGYI *et al.*, 2012), resultado das transições eletrônicas envolvendo os orbitais W 5d e O 2p, resultando no *bandgap* com valor próximo de 2.8 eV, ou seja, característico de semicondutores (LOZANO-ROSAS *et al.*, 2021).

Por outro lado, o estanho metálico (Sn) é um material condutor de cor preto brilhante e que possui raio atômico 1,72 Å. A mistura e posterior moagem nos tempos de 0,5 h, 1h, 2h e 3h, apresentaram poucas mudanças no padrão de cor, contudo, houve variações significativas no padrão visual granulométrico e luminosidade. Neste caso, observando a redução do aspecto luminoso/brilhante, sugerindo a incorporação do estanho metálico na composição das fases cristalinas obtidas.

Além disso, sugere-se que neste intervalo de processamento das amostras, o efeito de dopagem da estrutura do trióxido de tungstênio pelos íons estanho ocorreu de forma gradual, alcançando a formação da fase cristalina nos tempos de 4 e 5 h. É possível notar para as amostras obtidas nos tempos de 4 e 5 h, a mudança colorimétrica para as cores verde musgo e amarelo, sendo estas, também reportadas para a fase beta do trióxido de estanho (β -SnWO₄) (CHO *et al.*, 2009). As amostras com menor tempo de moagem possuem coloração mais escura, o que é acordado como deficiência de oxigênio nesta estrutura ou defeitos inerentes ao Sn⁰ que precede a criação do "lone pair" do Sn⁺², efeito similar ao Ag⁰ no AgCl (JEITSCHKO; SLEIGHT, 1972).

A Figura 16(a) mostra o espectro de reflectância dos precursores para comprimentos de onda de luz visível (400 nm à 700 nm), já a Figura 16(b), o espectro de reflectância de todas as amostras (SW-1/2h, 1h, 2h, 3h, 4h e 5h). É possível notar que as amostras, exceto a SW-5h, que obteve reflectância acima de 40%, exibiram percentual de reflectância inferior a 15% no intervalo espectral entre 550 até 700 nm. Desta forma, nota-se que as amostras apresentam elevada performance na absorção da luz visível.

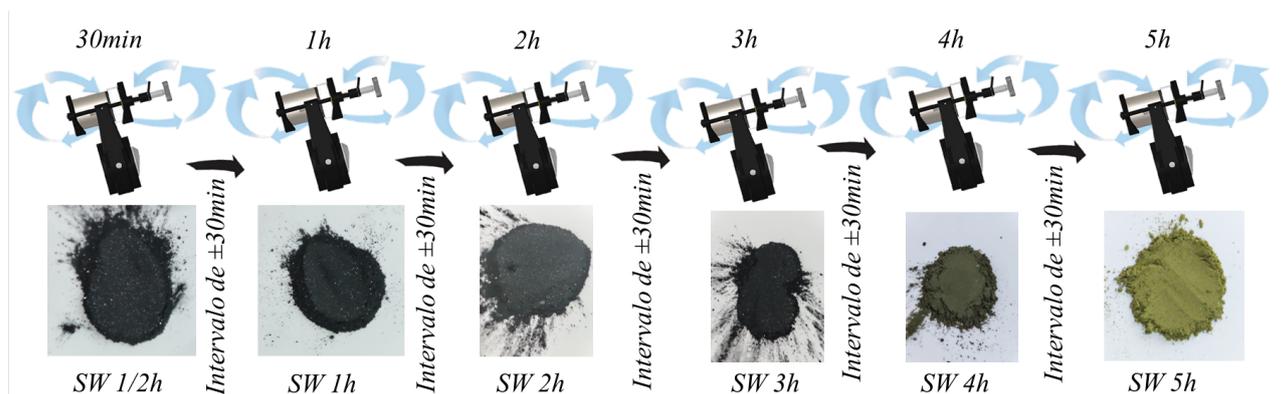


Figura 15: Amostras obtidas após moagem mecânica de alta energia dos precursores Estanho metálico em pó (SN) e Trióxido de Tungstênio (WO_3) Fonte: *Autoria própria*

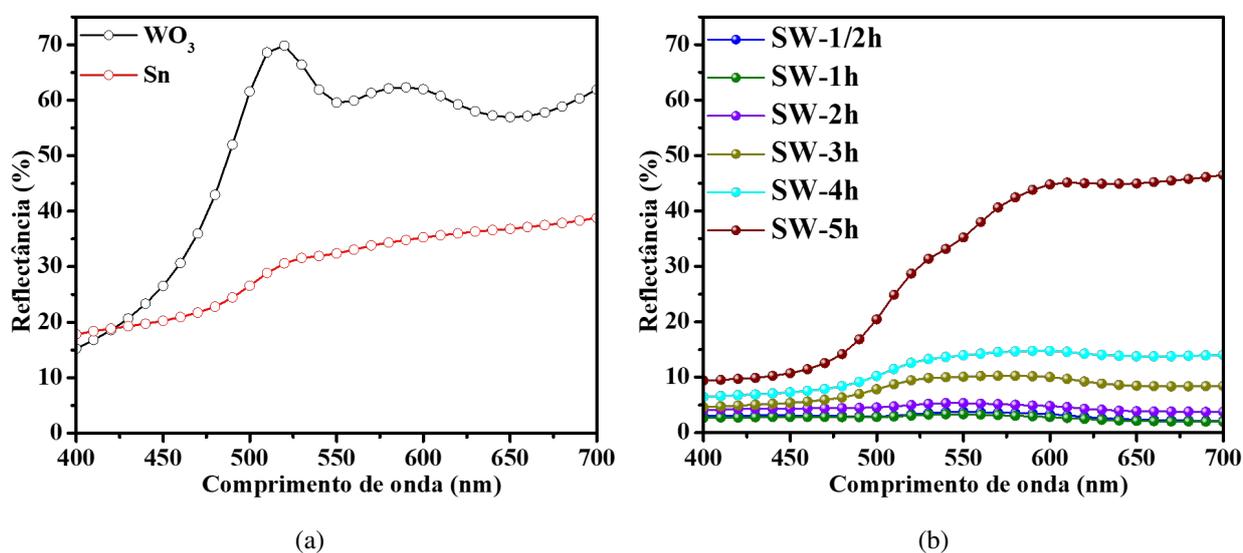


Figura 16: Reflectância de Luz dos precursores (Sn e WO_3) e amostras. Fonte: *Autoria própria*

Na Figura 17 são apresentados os resultados das coordenadas colorimétricas a^* e b^* , onde pode-se obter a coloração das amostras via sistema CieLab, conforme Tabela 10. Nestas coordenadas, os valores de +a e -a referem-se á tendência para o vermelho e verde, respectivamente. Enquanto os valores de +b e -b significa inclinação para o amarelo e azul, respectivamente.

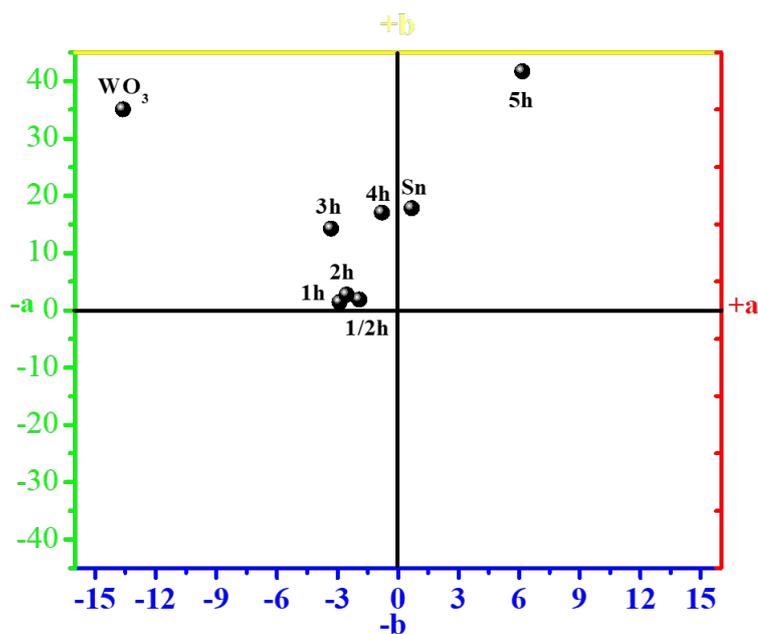
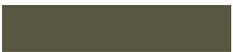
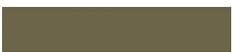


Figura 17: Coordenadas colorimétricas para todas as amostras e precursores. *Fonte: Autoria própria*

Além das coordenadas colorimétricas a^* e b^* , o parâmetro L^* indica a luminosidade, compreendendo o intervalo entre 0 e 100%, neste caso, partindo de tons mais escuros à tons mais claros, respectivamente. A Tabela 10 sumariza os valores de coordenadas colorimétricas (a^* , b^* e L^*), como também, a cor obtida a partir da combinação das coordenadas colorimétricas.

As colorações das misturas de fase em SW-2h e SW-3h, apesar de não haver caracterização colorimétrica em literatura, é concordante com o termo utilizado, a coloração "black-blue" citada por Xu, Schmalle e Günter (1995). Uma vez que, estas amostras encontram-se na divisa do eixo de ambas as cores, conforme Figura 17. Por outro lado, a amostra SW-4h apresentou cor verde oliva, que embora não seja comumente observada para a fase beta do tungstato de estanho, como é o caso da cor amarelo observada para a amostra SW-5h, provavelmente esteja relacionada a presença de defeitos cristalinos, vacâncias de oxigênio na estrutura e distorções dos sítios tetraédricos dos íons WO_4^{2-} de simetria tetraédrica.

Tabela 10: Coordenadas colorimétricas das amostras e coloração no sistema CIELAB.
 Fonte: Autoria própria

Amostra	Coordenadas Colorimétricas			Cor
	L*	a*	b*	
WO ₃	81,84	-13,63	35,07	
Sn	26,52	0,68	17,8	
SW 1/2h	21,52	-1,92	1,88	
SW 1h	20,16	-2,9	1,42	
SW 2h	26,52	-2,54	2,75	
SW 3h	36,68	-3,31	14,24	
SW 4h	42,93	-0,8	17,04	
SW 5h	65,02	6,16	41,68	

5.2 Estudo estrutural por Difração de Raios-x (DRX) e método de refinamento Rietveld

A Figura 18(a) apresenta os padrões de difração de raios-x referente a evolução de síntese desde a mistura física (Sn + WO₃) até o pó de tungstato de estanho em sua fase β (SW-5h). Onde observa-se claramente o efeito da moagem na modificação dos picos e suas respectivas intensidades na mistura física inicial dos precursores (Sn + WO₃). Portanto, exibindo modificações iniciais sutis entre as amostras SW-1/2h e SW-1h. Por outro lado, as amostras SW-2h e SW-3h revelam uma evolução gradual dos planos cristalográficos em $2\theta = 27,5^\circ$ precedendo o produto final, que foram obtidos nas amostras SW-4h e SW-5h.

Para efeito visualização da evolução direta dos precursores ao produto final, a Figura 18(b) mostra o difratograma das amostras Sn+WO₃ e SW-5h isoladas. É possível visualizar que na Sn+WO₃ os planos cristalográficos são referentes ao estanho metálico - Sn (ICSD 40038) e trióxido de tungstênio - WO₃ (ICSD 16080), e que a evolução do tempo de síntese para 5 h, ocasionou a total modificação do padrão de difração. Sendo alcançado na amostra SW-5h a obtenção da fase pura para o beta tungstato de estanho, mediante a moagem mecânica.

Na Figura 19 é apresentado o perfil gráfico obtido a partir do refinamento das amostras SW-2h e SW-3h. Partindo destas informações, foi possível identificar a ocorrência de dois polimorfos do tungstato de estanho, um referente ao produto final, o

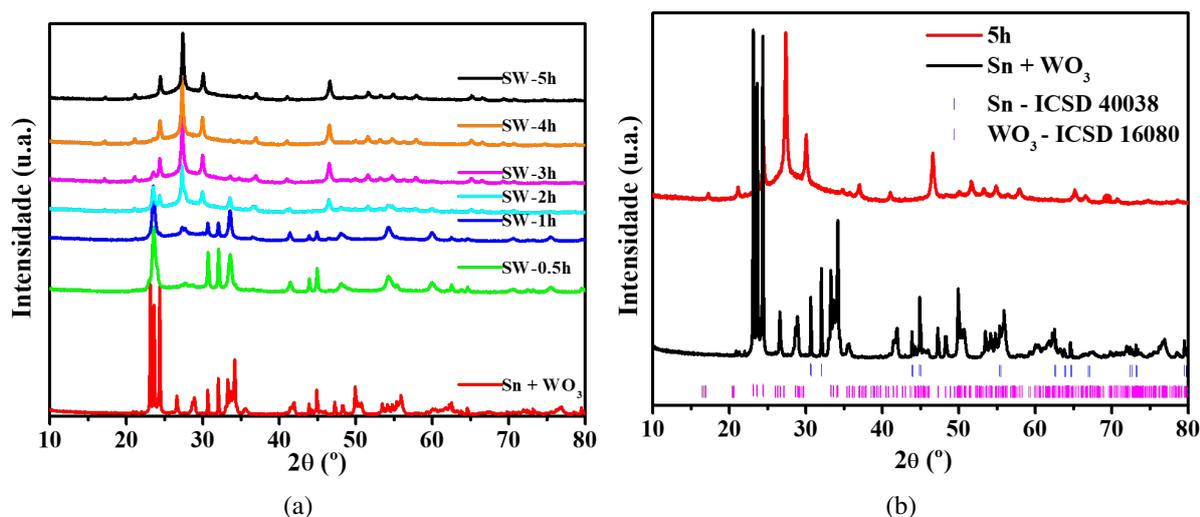


Figura 18: Difração de Raios-x da (a) evolução de síntese da amostra (Sn + WO₃) à SW-5h e (b) Comparação entre amostras (Sn + WO₃) e SW-5h. Fonte: Autoria própria

tungstato de estanho em sua fase beta (β - SnWO₄) indexado à ficha cristalográfica ICSD 2840, enquanto o segundo, é uma fase deficitária de oxigênio, o SnW₃O₉, indexado à ficha cristalográfica ICSD 81326 com estrutura hexagonal e grupo de simetria P6/mmm.

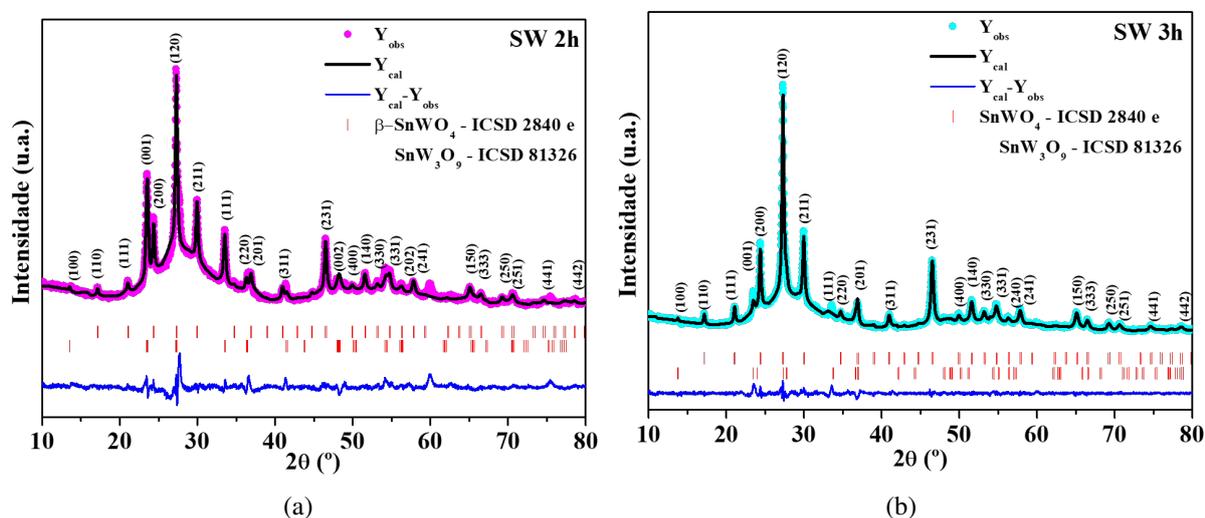


Figura 19: Resultado do Refinamento Rietveld das amostras SW-2h(a) e SW-3h(b). Fonte: Autoria própria

A quantificação de fases calculada pelo refinamento estrutural revelou as porcentagens de 83,85% e 16,15% para as amostras SW-2h e β -SnWO₄, respectivamente. Enquanto para a amostra SW-3h os percentuais foram de 88,67% para o β -SnWO₄ e 11,33% para o SnW₃O₉. A fase β -SnWO₄ exibem reflexões características nos valores 2θ em 24,5°, 27,3°, 30° e 46,6°, concordando aos planos apresentados nos estudos de

Cho *et al.* (2009) e Jeitschko e Sleight (1972). Já a fase SnW_3O_9 , exibe planos cristalográficos nos valores $2\theta = 23,8^\circ$ e $27,7^\circ$, também relatados no trabalhos de Xiao *et al.* (2021), Zhu *et al.* (2011) e Xu, Schmalle e Günter (1995).

Os valores dos parâmetros de rede e volume de célula unitária para ambas as misturas de fase encontram-se na Tabela 11, juntamente com os parâmetros de rede e volume de célula unitária dos dados teóricos referente ao ICSD 2840 (JEITSCHKO; SLEIGHT, 1972) e ICSD 81326 (XU; SCHMALLE; GÜNTER, 1995).

Tabela 11: Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras SW-2h, SW-3h, ICSD 2840 e ICSD 81326

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)			V (Å ³)	χ^2
		a	b	c		
SW-2h	$\beta\text{-SnWO}_4$	7,3051	7,3051	7,3051	389,833	4,94
	SnW_3O_9	7,5373	7,5373	3,7903	186,484	
SW-3h	$\beta\text{-SnWO}_4$	7,30318	7,30318	7,30318	389,526	1,73
	SnW_3O_9	7,42900	7,42900	3,78680	180,994	
ICSD 2840	$\beta\text{-SnWO}_4$	7,2999	7,2999	7,2999	388,841	
ICSD 81326	SnW_3O_9	7,4290	7,4290	3,7868	180,994	

Nota-se que o estudo por refinamento estrutural resultou em boa concordância entre valores observados (Y_{obs}) e teóricos (Y_{calc}), apresentando pouca diferença entre eles, como pode ser notado na linha residual, principalmente para a amostra SW-3h. O refinamento estrutural para a amostra SW-2h apresentou relevante resíduo para a linha $Y_{obs} - Y_{calc}$, se devendo ao fato da considerável presença de estruturas intermediárias do trióxido de tungstênio e estanho metálico, conseqüentemente, obtendo valor χ^2 superior a 2,0, esperado para refinamento de estruturas com baixa contribuição de fases secundárias.

Na tabela 12 dispõe-se as posições atômicas, sítios e simetria referentes aos dados teóricos do cartão ICSD 2840 e cartão ICSD 91326, enquanto nas tabelas 13 e 14 estão dispostos as posições atômicas, sítios, simetria e O_{CC} (fator ocupacional) obtidos os refinamentos Rietveld das amostras SW-2h e SW-3h, respectivamente. Juntamente com os parâmetros de confiabilidade R de concordância (R_p , R_{wp} , R_e e χ^2). Portanto, confirmando a ocorrência das duas fases de tungstato com boa cristalinidade para as amostras SW-2h e SW-3h.

Tabela 12: Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios e simetria (Sim) para os ICSD 2840 e 81326

Átomos	Sim	Sítios	Posições Atômicas		
			x	y	z
<i>β-SnWO₄ - Crystallographic data from ICSD 2840</i>					
Sn	.3.	4a	0,842000	0,842000	0,842000
W	.3.	4a	0,159000	0,159000	0,159000
O ₁	.3.	4a	0,290000	0,290000	0,290000
O ₂	1	12b	0,748000	0,79200	0,54400
<i>SnW₃O₉ - Crystallographic data from ICSD 81326</i>					
Sn	mmm	3f	0,00000	0,50000	0,00000
W	m2m	6j	0,94000	0,94000	0,00000
O ₁	mmm	3g	0,50000	0,00000	0,50000
O ₂	mm2	6l	0,20970	0,4194000	0,0000

Tabela 13: Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios, simetria (Sim) e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-2h

Átomos	Sim	Sítios	Posições Atômicas			Occ
			x	y	z	
<i>β-SnWO₄</i>						
Sn	.3.	4a	0,842000	0,842000	0,842000	1,000
W	.3.	4a	0,159000	0,159000	0,159000	1,000
O ₁	.3.	4a	0,290000	0,290000	0,290000	0,3
O ₂	1	12b	0,748000	0,79200	0,54400	1,000
<i>SnW₃O₉</i>						
Sn	mmm	3f	0,00000	0,50000	0,00000	1,000
W	m2m	6j	0,932000	0,932000	0,00000	1,000
O ₁	mmm	3g	0,50000	0,00000	0,50000	4,000
O ₂	mm2	6l	0,358000	0,71700	0,0000	6,000
<i>R_{factors}: R_p=38,4%; R_{wp}=31,6%; R_e=14,2% e $\chi^2=4,94$</i>						

Tabela 14: Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios, simetria (Sim) e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-3h

Átomos	Sim	Sítios	Posições Atômicas			Occ
			x	y	z	
β -SnWO ₄						
Sn	.3.	4a	0,84253	0,84253	0,84253	1,000
W	.3.	4a	0,16809	0,16809	0,16809	1,079
O ₁	.3.	4a	0,29833	0,29833	0,29833	0,614
O ₂	1	12b	0,87430	0,78744	0,55732	0,976
SnW ₃ O ₉						
Sn	mmm	3f	0,00000	0,50000	0,00000	1,000
W	m2m	6j	0,94000	0,94000	0,00000	0,167
O ₁	mmm	3g	0,50000	0,00000	0,50000	1,000
O ₂	mm2	6l	0,20970	0,41940	0,00000	1,000
R _{factors} : R _p =16,8%; R _{wp} =15,2%; R _e =11,5% e $\chi^2=1,73$						

Na Figura 20 esta disposta a célula unitária das fases obtida entre β -SnWO₄ e SnW₃O₉, bem como o comprimento das ligações Sn-O e W-O, obtidos mediante o refinamento estrutural das amostras SW-2h e SW-3h na tabela 15.

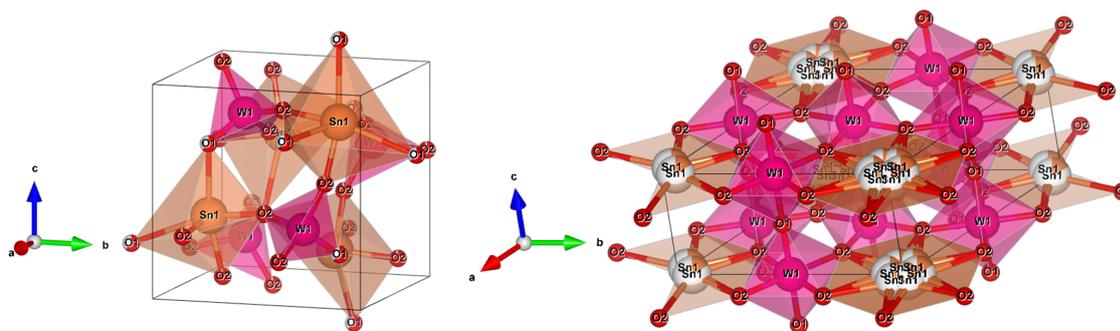


Figura 20: Célula unitária das fases (a) β -SnWO₄ e (b) SnW₃O₉ obtida nos refinamento das amostras SW-2h e SW-3H. Fonte: Autoria própria

Tabela 15: Comprimento das ligações na fase β -SnWO₄ das amostras SW-2h e SW-3h

	ICSD 2840	SW 2h	SW 3h
Sn-O(1)	2,810(12)	2,88(15)	2,83582(0)
Sn-O(2)	2,214(14)	2,31(5)	2,13409(0)
W-O(1)	1,764(12)	1,66(15)	1,64747(0)
W-O(2)	1,747(14)	1,90(5)	1,88828(0)

Os resultados revelam que a fase β -SnWO₄ é a predominante, e que a presença

da fase secundária induz a ocorrência de deformações estruturais, como pode ser confirmados mediante aos dados de comprimento de ligação. Tal como a distorção nos clusters $[WO_3]$ de simetria tetraédrica, causados pela redução do comprimento da ligações W-O1 em 5,89% e 6,6% para as amostras SW-2h e SW-3h, respectivamente, bem como o acréscimo nas ligações do W-O2 em 8,76% para SW-2h e 8,09% para SW-3h.

Enquanto, nos clusters SnO_6 foi verificado redução do comprimento da ligação Sn-O1 de 2,49% e 0,91% respectivo as amostras SW-2h e SW-3h. Por outro lado, a ligação Sn-O2 exibiu acréscimo de 4,34% para SW-2h e decréscimo de 3,61% para SW-3h.

A Figura 21 apresenta o padrão de difração das amostras sintetizadas por moagem mecânica nos tempos de 4h e 5h a temperatura ambiente. Baseado no estudo realizado, constatou-se que nenhuma transformação de fase significativa foi percebida, atribuindo a formação de fase pura conforme reflexões dos planos cristalográficos para as amostras SW-4h e SW-5h. Considerando assim, 5 horas o tempo de estabilização para formação da fase beta do tungstato de estanho.

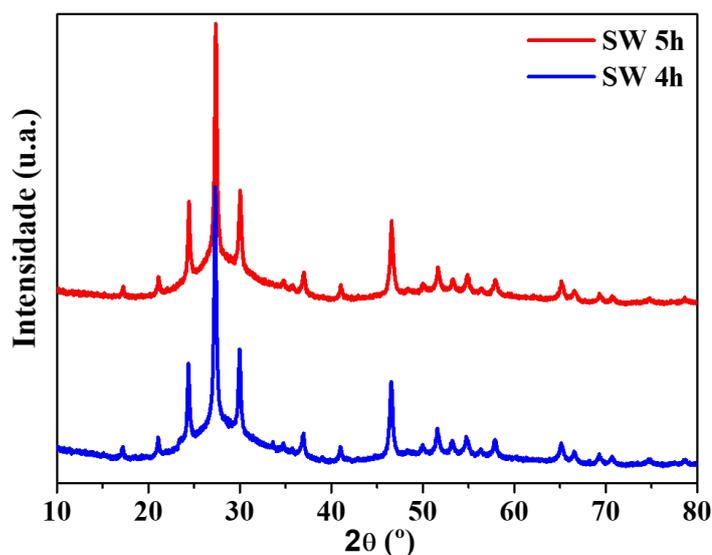


Figura 21: Difração de Raios-x das amostras de β Tungstato de Estanho com tempos de síntese de 4h e 5h. *Fonte: Aatoria própria*

Após a indexação das reflexão cristalográficas pertinentes as amostras sintetizadas nos tempos de 4 e 5 h, pôde-se identificar a existência de uma fase pura do tungstato de estanho em uma fase β - $SnWO_4$ com elevado grau de cristalinidade e organização estrutural a curto e longo alcance. Os picos indexados em $2\theta = 24,5^\circ$, $27,3^\circ$, 30° , $46,6^\circ$, são todos característicos da estrutura cúbica para tungstato de estanho. Neste caso, concordando aos dados contidos na ficha cristalográficas ICSD 2840 ((JEITSCHKO;

SLEIGHT, 1972). Na Figura 22(a) e (b), estão apresentados o perfil gráfico obtido para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld das amostras SW-4h e SW-5h, respectivamente.

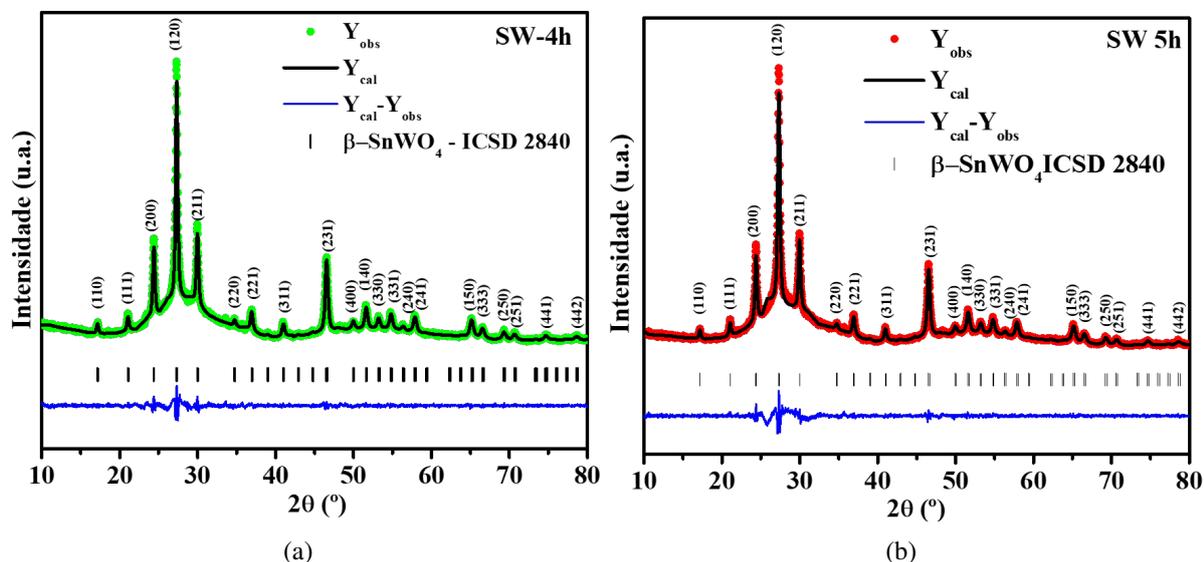


Figura 22: Resultado do Refinamento Rietveld das amostras SW-4h(a) e SW-5h(b).
Fonte: Autoria própria

Como pode ser visto na Figura 22, o refinamento realizado resultou em boa concordância entre os valores experimentais (Y_{obs}) e teóricos (Y_{cal}), apresentando pouca diferença entre eles, expresso pela linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$). Portanto, não havendo variações significativas para a intensidade e posição dos picos de difração contidos no cartão ICSD 2840.

Os valores dos parâmetros de rede e volume de célula unitária para os β -SnWO₄ obtidos a partir do refinamento estrutural das amostras SW-4h e SW-5h, encontram-se na Tabela 16, juntamente com os parâmetros de rede e volume de célula unitária dos dados teóricos referente ao ICSD 2840 (JEITSCHKO; SLEIGHT, 1972).

Tabela 16: Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras de 4h, 5h e ICSD 2840

Amostra	Parâmetros de rede (Å)			V/Å ³	χ^2
	a	b	c		
SW-4h	7,299	7,299	7,299	388,996	1,24
SW-5h	7,300	7,300	7,300	389,017	1,62
ICSD 2840	7,298	7,298	7,298	388,841	

Para quesito de comparação, os parâmetros de rede em função do tempo de moagem para todas as amostras estão disponíveis na Tabela 17. Onde é possível observar

que o parâmetro de rede decresce até a amostra SW-4h, onde ocorre a estabilização da fase final desejada, e por sua vez ocorre um leve aumento na evolução de síntese para SW-5h. Obviamente, o mesmo ocorre com o volume da célula unitária.

Tabela 17: Resultados dos Parâmetros de Rede e Volume de célula das amostras SW-2h, SW-3h, SW-4h e SW-5h

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)			V (Å ³)	χ^2
		a	b	c		
SW-2h	β -SnWO ₄	7,3051	7,3051	7,3051	389,833	4,94
	SnW ₃ O ₉	7,5373	7,5373	3,7903	186,484	
SW-3h	β -SnWO ₄	7,30318	7,30318	7,30318	389,526	1,73
	SnW ₃ O ₉	7,42900	7,42900	3,78680	180,994	
SW-4h	β -SnWO ₄	7,299	7,299	7,299	388,996	1,73
SW-5h	β -SnWO ₄	7,300	7,300	7,300	389,017	1,62

A confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados computados foram monitorados pelos valores de parâmetros R de concordância (R_p , R_{wp} , R_e e χ^2) e perfil gráfico obtido para a linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$), obtendo para todos os casos, $\chi^2 < 2$, e pouco resíduo para a diferença entre os valores computados. Portanto, confirmando a ocorrência da fase pura com elevado grau de cristalinidade e ordem/desordem a curto e longo alcance para o tungstato de estanho (β -SnWO₄) no tempo de síntese de 5h, ou seja, amostra SW-5h.

Nas Tabelas 18 e 19 dispunha das posições atômicas, sítios, simetria e O_{cc} (fator ocupacional) referente às amostras SW-4h e SW-5h, respectivamente.

Tabela 18: Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sítios, wickoff e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-4h

Átomo	Sítios	Wyckoff	Posições Atômicas			Occ
			x	y	z	
Sn	.3.	4a	0,84160	0,84160	0,84160	1,000
W	.3.	4a	0,16440	0,16440	0,16440	1,000
O ₁	.3.	4a	0,30390	0,30390	0,30390	1,300
O ₂	1	12b	0,86300	0,78620	0,5480	1,400
R_factors: $R_p = 20\%$; $R_{wp} = 15,1\%$; $R_e = 13,6\%$ and $\chi^2 = 1,24$.						

Na Figura 23 encontra-se disponível para visualização a célula unitária do β -SnWO₄, como também, o comprimento das ligações Sn-O e W-O, obtidos mediante o refinamento estrutural das amostras SW-4h e SW-5h na tabela 20 .

Os resultados obtidos comprovam a redução do comprimento das ligações Sn-O nos clusters [SnO₆], de simetria octaédrica distorcida, quando comparado com as informações contidas no cartão ICSD 2840. Neste caso, resultando em 1,22% e 3,03%,

Tabela 19: Resultados obtidos para as posições atômicas (x, y e z), sitios, wickoff e Occ (Fator Ocupacional) para amostra SW-5h

Átomo	Sítio	Wyckoff	Posições Atômicas			Occ
			x	y	z	
Sn	.3.	4a	0,84160	0,84160	0,84160	1,000
W	.3.	4a	0,16440	0,16440	0,16440	0,991
O ₁	.3.	4a	0,30390	0,30390	0,30390	1,088
O ₂	1	12b	0,86399	0,78270	0,55432	1,230
R_factors: $R_p = 22,3\%$; $R_{wp} = 17,6\%$; $R_e = 13,8\%$ and $\chi^2 = 1,62$.						

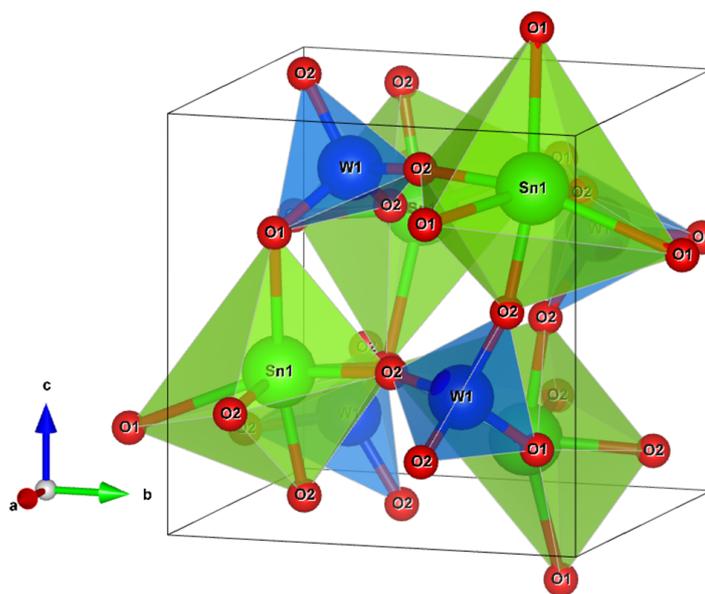


Figura 23: Célula unitária obtida no refinamento das amostras SW-4h e SW-5h. *Fonte: Autoria própria*

para as amostras SW-4h e SW-5h, respectivamente. Por outro lado, houve o aumento do comprimento das ligações W-O nos clusters $[WO_3]$ de simetria tetraédrica, havendo acréscimo respectivo para as amostras SW-4h e SW-5h de 2,92% e 4,58%. Os efeitos comprovados pelos resultados obtidos, confirmam a ocorrência de distorções da rede cristalina e presença de defeitos estruturais, tais como, vacâncias de oxigênio, ocasionadas pelo processo de formação da fase cristalina mediante a energia de fricção, característico do método de moagem de alta energia.

Na Figura 24, encontram-se apresentados os gráficos para o plot de Williamson-Hall (W-H) das amostras SW-4h e SW-5h. O tamanho médio de cristalito para as amostras SW-4h e SW-5h foram 31,53 e 30,84 nm, respectivamente, enquanto os valores de microdeformação induzida foram $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,2 \times 10^{-3}$. Com base nos resultados apresentados, nota-se claramente o aumento da microdeformação induzida na rede cristalina, como resultado do processo de moagem o qual induz ao surgimento

Tabela 20: Comprimento das ligações obtidas no refinamento das estruturas SW-4h e SW-5h. *Fonte: Autoria própria*

	ICSD 2840	SW 4h	SW 5h
Sn-O(1)	2,810(12)	2,811(0)	2,811(0)
Sn-O(2)	2,214(14)	2,187(15)	2,147(0)
W-O(1)	1,764(12)	1,764(0)	1,764(0)
W-O(2)	1,747(14)	1,798(15)	1,827(0)

de imperfeições e redução do tamanho de cristalito, também confirmado pela análise realizada. Além disso, ao adotar-se o método de Scherrer para determinação do tamanho de cristalito, foram obtidos os valores de 24,5 nm para a amostra SW-4h e 23,82 nm para a amostra SW-5h. Portanto, sendo observado a mesma tendência no decréscimo do tamanho do cristalito em aproximadamente 2%, para a amostra SW-5h em relação a amostra SW-4h, validando a boa concordância entre os modelos adotados.

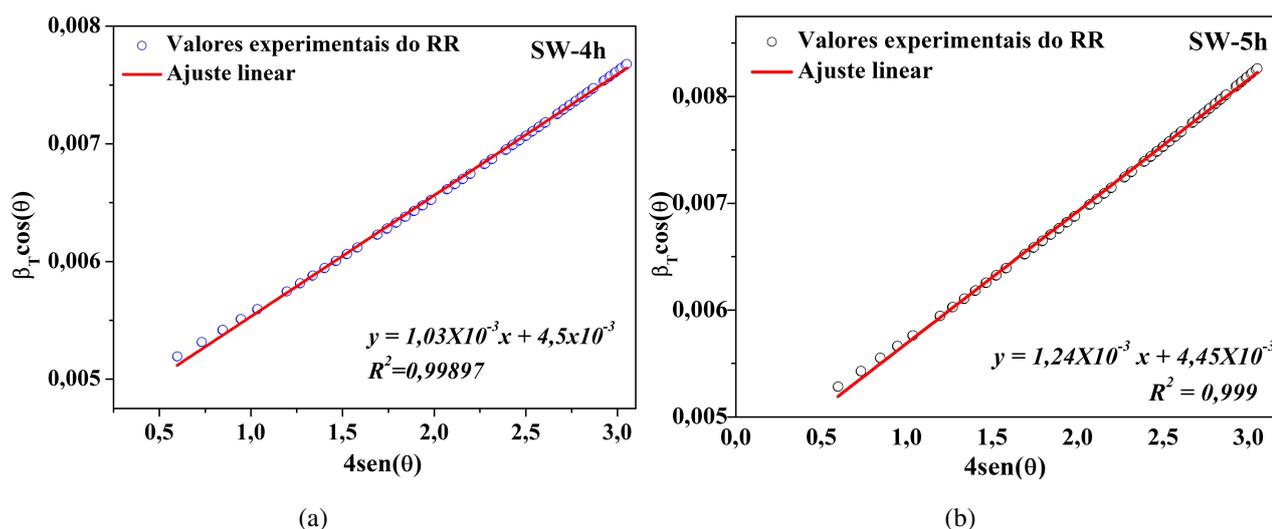


Figura 24: Plot de Williamson Hall para as amostras (a) SW-4h e (b) SW-5h. *Fonte: Autoria própria*

5.3 Análise de modos vibracionais por Espectroscopia RAMAN

A análise vibracional do espectro Raman realizada para todas as amostras, na região entre 0 a 1100 cm^{-1} , encontra-se apresentada na Figura 25.

A teoria de grupo para estrutura cúbica do $\beta\text{-SnWO}_4$ de grupo espacial ($P2_13$) é não isomórfico T^4 de grupo pontual T, o qual exibe um total de 18 (dezoito) modos vibracionais (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981), representados pela notação de

Mulliken, disposta na Equação 5.1:

$$\Gamma_{(Raman+IR)} = 6\Gamma_1 \oplus 6\Gamma_2 \oplus 6\Gamma_3 \oplus 18\Gamma_4 \quad (5.1)$$

Onde, os modos $6\Gamma_1$, $6\Gamma_2$ e $6\Gamma_3$, são ativos na espectroscopia Raman, enquanto os modos $18\Gamma_4$, ativos na espectroscopia no infravermelho.

Os modos ativos identificados no espectro nos números de onda 68, 94, 272, 313, 790, 799, 901 e 950cm^{-1} , são característicos do $\beta\text{-SnWO}_4$, corroborando com os verificados nas literaturas consultadas ((ALHARTHI *et al.*, 2021), (EDE; KUNDU, 2015), (THANGAVEL; VENUGOPAL; KIM, 2014), (SOLIS *et al.*, 1998)).

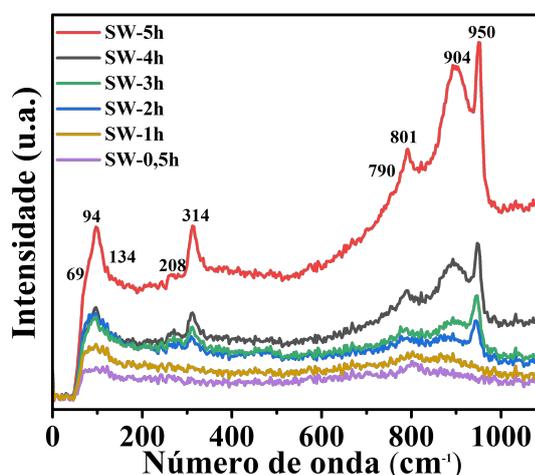


Figura 25: Espectroscopia RAMAN da Evolução de Síntese: Mistura física ($\text{Sn} + \text{WO}_3$) à β Tungstato de Estanho com tempo de síntese de 5h. Fonte: *Autoria própria*

No entanto, os modos ativos nos números de onda 127 , 180 e 729cm^{-1} não foram reportados em estudos experimentais até o presente momento, havendo, portanto, somente argumentação teórica na simulação dos modos vibracionais de forma computacional (WOJCIK *et al.*, 2013).

A banda intensa em 950cm^{-1} está associada ao estiramento simétrico das ligações W-O dos clusters $[\text{WO}_4]$ de simetria tetraédrica (WOJCIK *et al.*, 2013).

O não surgimento dos demais modos ativos associados a estrutura do $\beta\text{-SnWO}_4$ no espectro Raman coletado para as amostras SW-4h e SW-5h pode estar relacionada a: (i) baixa intensidade das bandas de vibração; e (ii) região espectral incompatível com as limitações do equipamento utilizado na caracterização dos materiais. Observações semelhantes foram apontadas no estudo realizado por Cavalcante *et al.* (2012), na caracterização vibracional da fase alfa para o tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) usando a espectroscopia Raman, o qual embora alguns dos modos ativos fossem esperados de

acordo com a teoria de grupos para a fase alfa, experimentalmente não foram identificados, devido a baixa intensidade das bandas associadas aos modos de vibração molecular.

5.4 Obtenção de Bandgap por Espectroscopia de reflectância difusa - DRS

A espectroscopia de reflectância difusa foi utilizada com o intuito de estimar o *bandgap* das amostras sintetizadas, como também, a posição das bandas de valência (VB) e condução (CB).

A Figura 26 apresenta graficamente o plot da função de Kubelka-Munk versus energia do fóton para as amostras (a) Sn+WO₃, (b) SW-1/2h e SW-1h, (c) SW-2h e SW-3h e (d) SW-4h e SW-5h .

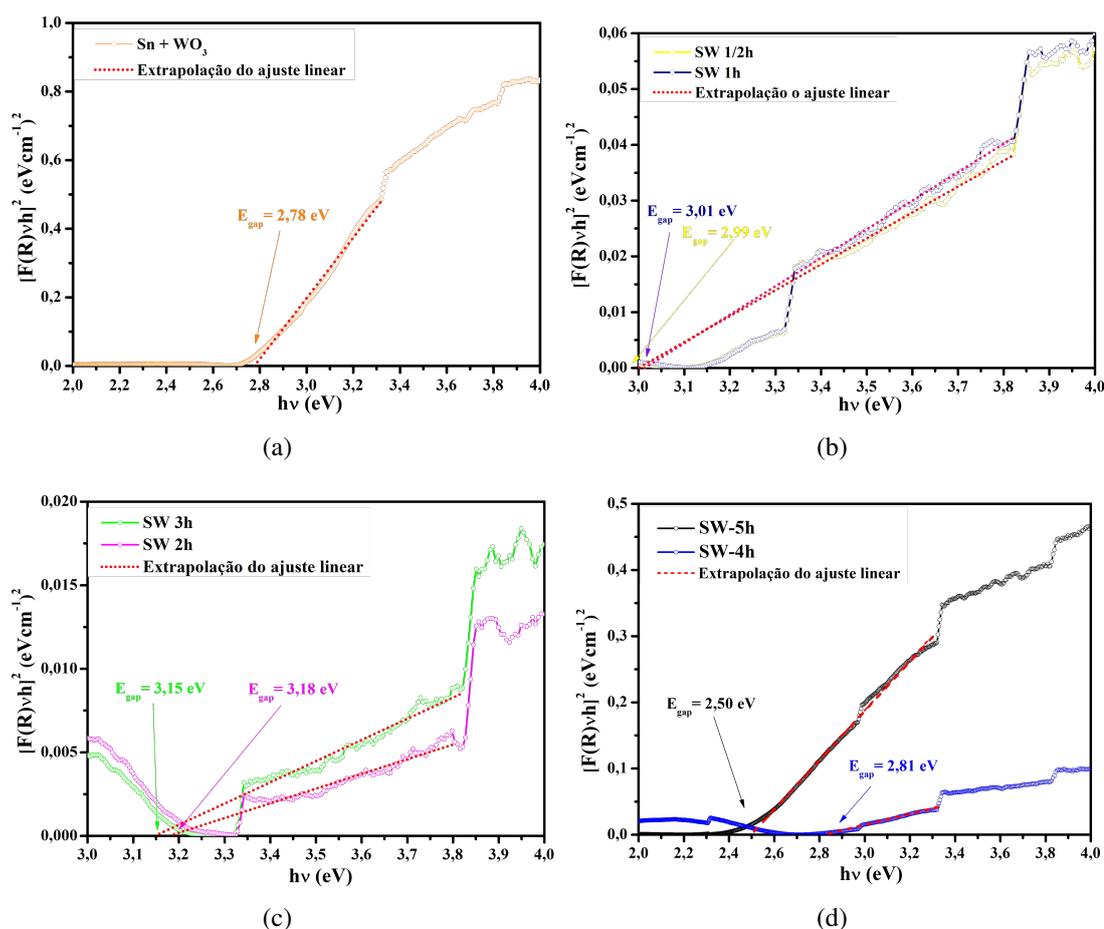


Figura 26: Plot de Kubelka Munk para as amostras (a) Sn+WO₃, (b) SW-1/2h e SW-1h, (c) SW-2h e SW-3h e (d) SW-4h e SW-5h. *Fonte: Autoria própria*

O E_{gap} calculado para a mistura física Sn + WO₃ resultou no valor de 2,78 eV,

como pode ser conferido na Figura 26(a), esse valor corrobora aos valores obtidos por Morales *et al.* (2008), para trióxidos de tungstênio sintetizado pelo método de solução combustiva, o qual resultaram em E_{gap} de 2,7-2,8 eV.

Já a Figura 26(b) indica que as amostras SW-1/2h e SW-1h tem *bandgap* de 2,99 e 3,01 eV, respectivamente. Com *bandgap* mais largos, de 3,18 e 3,15 eV estão as amostras SW-2h e SW-3h dispostas na Figura 26(c). Estas correspondem à mistura de fase identificada na análise por difração de raios x (β -SnWO₄ + SnW₃O₉).

Tratando-se da fase minoritária SnW₃O₉ sua VB possui maior contribuição dos elétrons provenientes dos orbitais O 2p e W 5d, enquanto a CB, possui maior contribuição dos orbitais Sn 5p e W 5d conforme os estudos de Liu *et al.* (2019). Sobre a fase predominante, no estudo reportado por Cho *et al.* (2009), a correlação do estudo da densidade dos estados dos orbitais atômicos para a fase alfa e beta do tungstato de estanho, revelou que as transições eletrônicas entre as bandas CB e VB para o β -SnWO₄, é do tipo permitidas diretas. Além disso, a VB possui maior contribuição dos elétrons provenientes dos orbitais O2p, W5d e Sn 5s, enquanto a CB, possui maior contribuição dos orbitais Sn 5p e W 5d, e em menor proporção relativa, os orbitais O 2p.

Na Figura (d) é apresentado o E_{gap} calculado para as amostras SW 4h e SW 5h, os quais resultaram em 2,82 eV e 2,50 eV, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as informações apresentadas na caracterização estrutural por XRD e espectroscopia Raman, o qual confirmam a mudança estrutural associada a evolução do tempo adotado na síntese dos materiais, o que reflete nas alterações das propriedades ópticas. Nas regiões próximas de 2,25 eV, 2,92 eV, 3,34 eV e 3,85 eV, foram observadas descontinuidades das curvas obtidas, principalmente para a amostra SW-4h, havendo decréscimo deste perfil ao comparado com a amostra SW-5h, portanto, sugerindo-se a aumento do grau de cristalinidade e redução dos defeitos estruturais, dentre os quais as vacâncias de oxigênio e as distorções das ligações Sn-O e W-O, nos clusters octaédricos e tetraédricos, foram minimizados.

Após a obtenção dos valores de bandgap, foi estimado o valor da posição dos níveis de energia das CB e VB das amostras sintetizadas, como disposto na Figura 27.

Os resultados obtidos confirmam valores de E_{CB} de 0,7001, 0,28174, 0,2717, 0,18674, 0,20174, 0,37174, 0,5267 eV para as mostras Sn+WO₃, SW-1/2h, SW-1h, SW-2h, SW-3h, SW-4h e SW-5h, respectivamente. Por outro lado, o E_{VB} foi de respectivamente 3,4801, 3,2717, 3,28174, 3,36674, 3,35174, 3,18174 e 3,02674 eV.

Deixando assim, evidente os efeitos da moagem mecânica nas características ópticas do material, que teve seu bandgap inicialmente alargado nas amostras SW-1/2 à

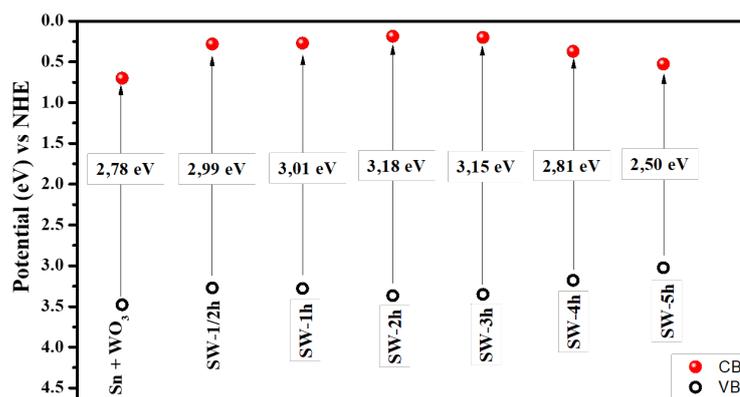


Figura 27: Posição das bandas de energia das Bandas de Valência (VB) e Bandas de condução (CB) para todas as amostras. *Fonte: Aatoria própria*

SW-2h, em comparação à mistura física, posteriormente à predominância da fase β -SnWO₄ nas amostras SW-3h à SW-5h houve o estreitamento do nível de energia para transição eletrônica.

5.5 Análise morfológica por Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo verificar a evolução da morfologia conforme o passar de tempo da moagem, bem como verificar os percentuais de cada elemento através da técnica de mapping EDS.

Na Fig. 28(a) é possível notar claramente a ocorrência de aglomerados de partículas com morfologia aparentemente esférica e tamanhos variados entre 25 e 55 μm , compostas por estanho metálico como confirmado pela técnica de mapping (Fig.28(d)). Houve também a identificação de partículas esféricas com dimensões submicrométricas (Fig. 28(c)), as quais encontram-se ancoradas na superfície das micropartículas de estanho metálico 28(b), referindo-se ao trióxido de tungstênio conforme mapping (Fig. 28(d)).

A evolução de síntese para os tempos de 1/2h (SW-1/2h) e 1h (SW-1h) estão dispostas nas Figuras 29 e 30, respectivamente. As imagens 29(a) e 30(a) demonstram a quebra/fratura das partículas esféricas de estanho metálico ocasionadas pela moagem mecânica, no entanto, ainda há aglomerados com algumas dezenas de micrômetros para sofrerem fraturas. Através do mapping nas Figuras 29(d) e 30(d) é constatado que o estanho está mais disperso na amostra, aumentando a susceptibilidade à choques, e conseqüente formação de fases que corroboram com as técnicas de DRX e RAMAM.

Nas figuras 29(b,c) e 30(b,c) ainda é possível observar a formação de aglomerados com forma não homogênea na escala sub-micrométrica.

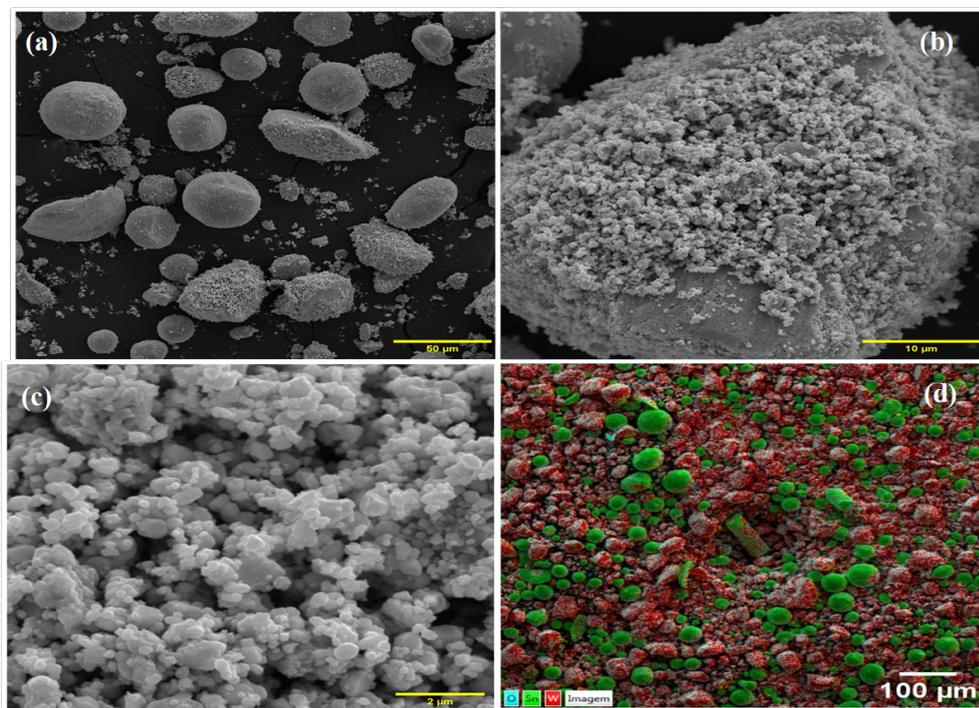


Figura 28: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da mistura física (Sn+WO₃). Fonte: Autoria própria

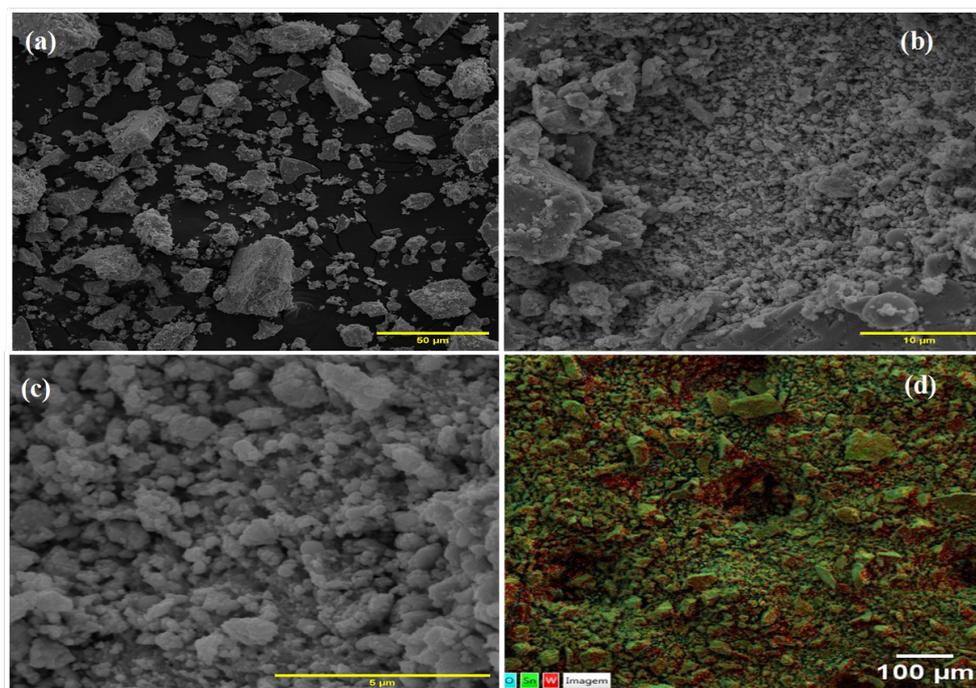


Figura 29: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da moagem de 1/2 h (SW-1/2h). Fonte: Autoria própria

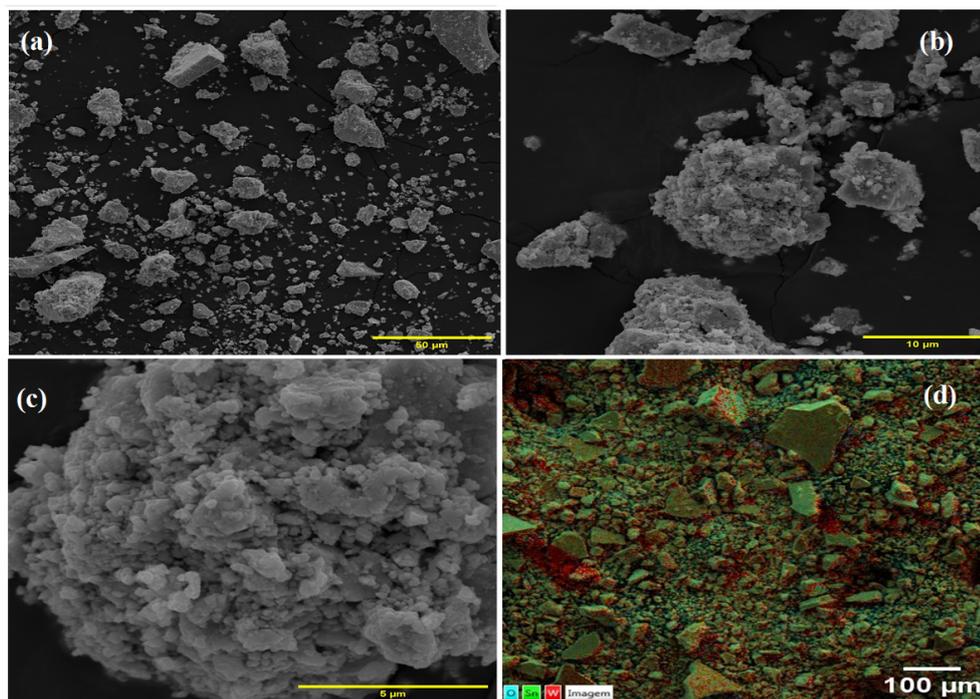


Figura 30: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 1h (SW-1h). *Fonte: Autoria própria*

Nos tempos de 2h e 3h, houve identificação de duas fases, no entanto, não houve diferenças morfológicamente significativas. Contudo, na Figura 30 e 31 é possível observar indícios da homogeneização morfológica sob ocorrência de partículas com dimensões reduzidas. Segundo os estudos de Zhu *et al.* (2011) e Xiao *et al.* (2021), a fase secundária SnW_3O_9 precede a formação e estabilidade da fase SnWO_4 , o qual foi correlacionado a mudança de fase com o tamanho de cristais/grãos, tornando-se menores quando obtido a fase beta pura para o tungstato de estanho.

A evolução do tempo de síntese para SW-4h e SW-5, revelou a ocorrência de mudanças morfológicas e de composição que corroboram as informações apresentadas pelas demais técnicas de caracterização, onde nas imagens contidas nas Figuras 33(a) e 34(a), é possível visualizar a formação de aglomerados irregulares com comprimento próximo de $15\mu\text{m}$, foi claramente observado para ambas as amostras, onde é possível distinguir com auxílio de aumento de zoom (Fig. 33(b,c) e 34(bc)), que são compostos por partículas com dimensões nanométricas. Além disso, a análise por EDS e mapping (Fig. 33(d) e 34(d)), revelou expressiva distribuição dos átomos de estanho, oxigênio e tungstênio, para a amostra SW-5, confirmando a estabilidade da fase obtidas, como também, descrito na análise por difração de raios X.

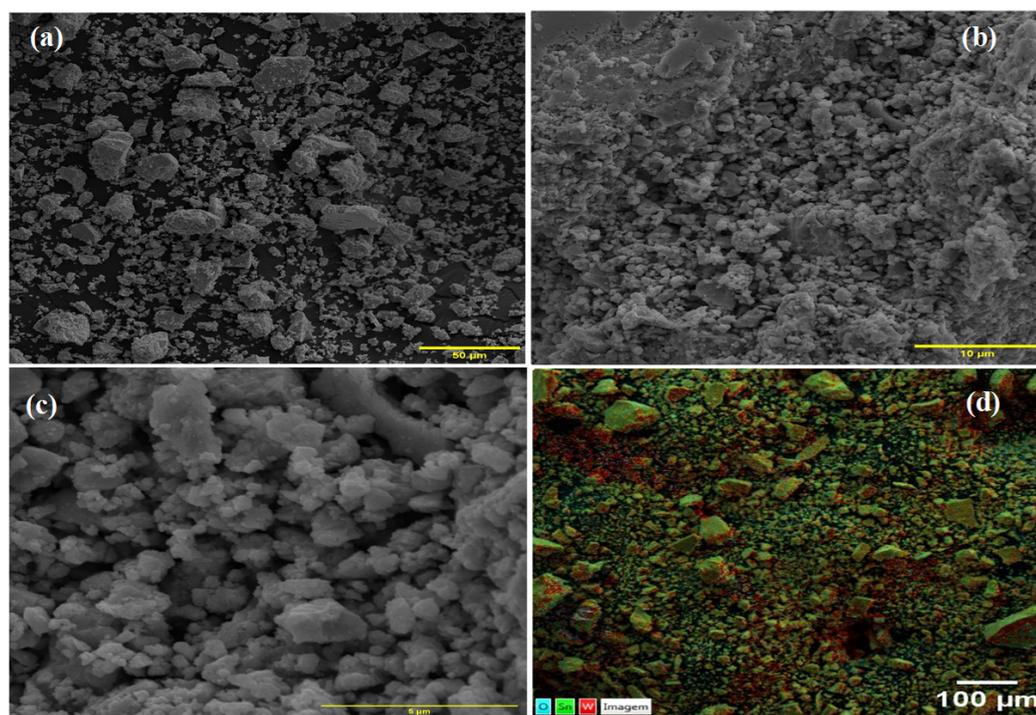


Figura 31: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 2h (SW-2h). *Fonte: Autoria própria*

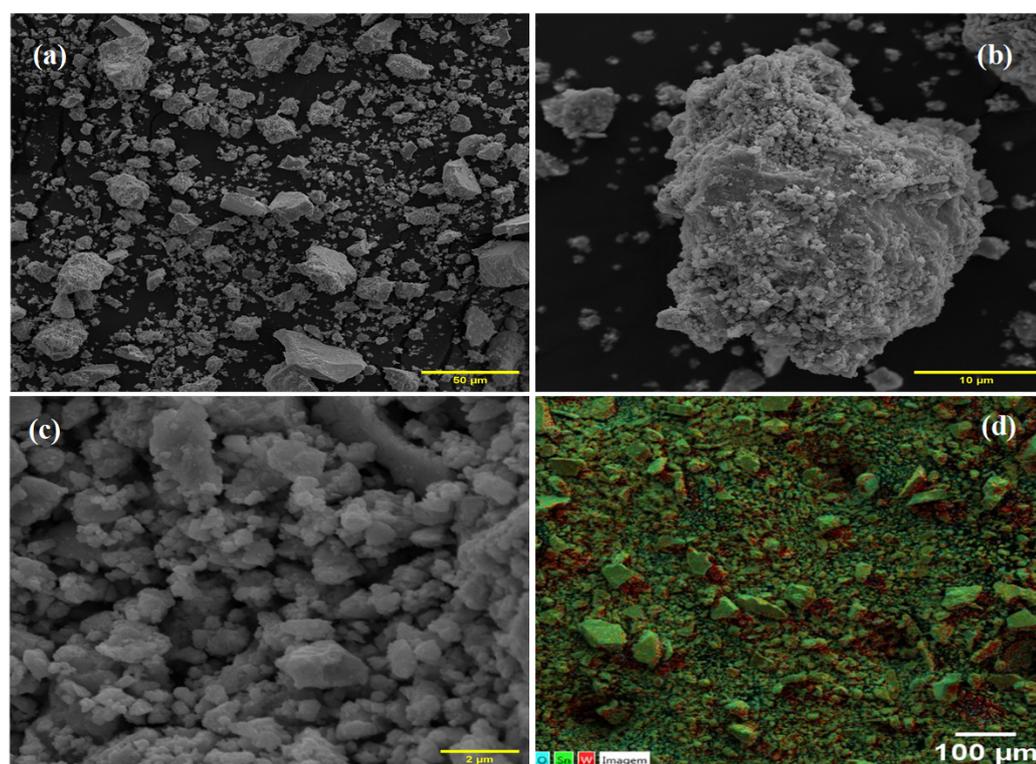


Figura 32: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d)mapping da moagem de 3h (SW-3h). *Fonte: Autoria própria*

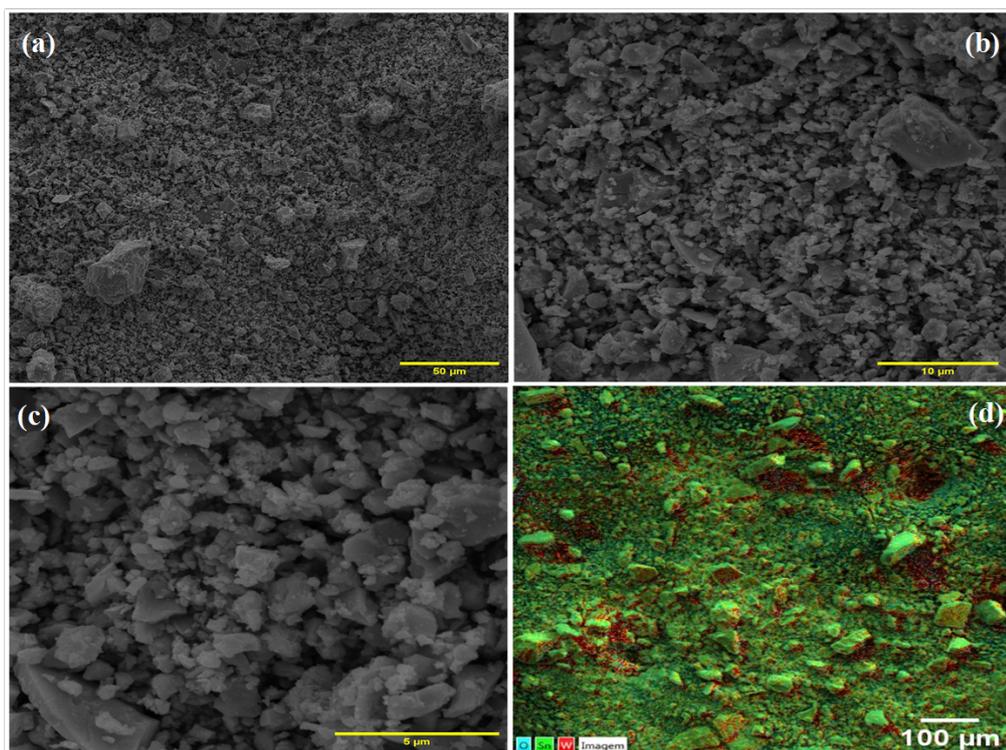


Figura 33: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da moagem de 4h (SW-4h). *Fonte: Autoria própria*

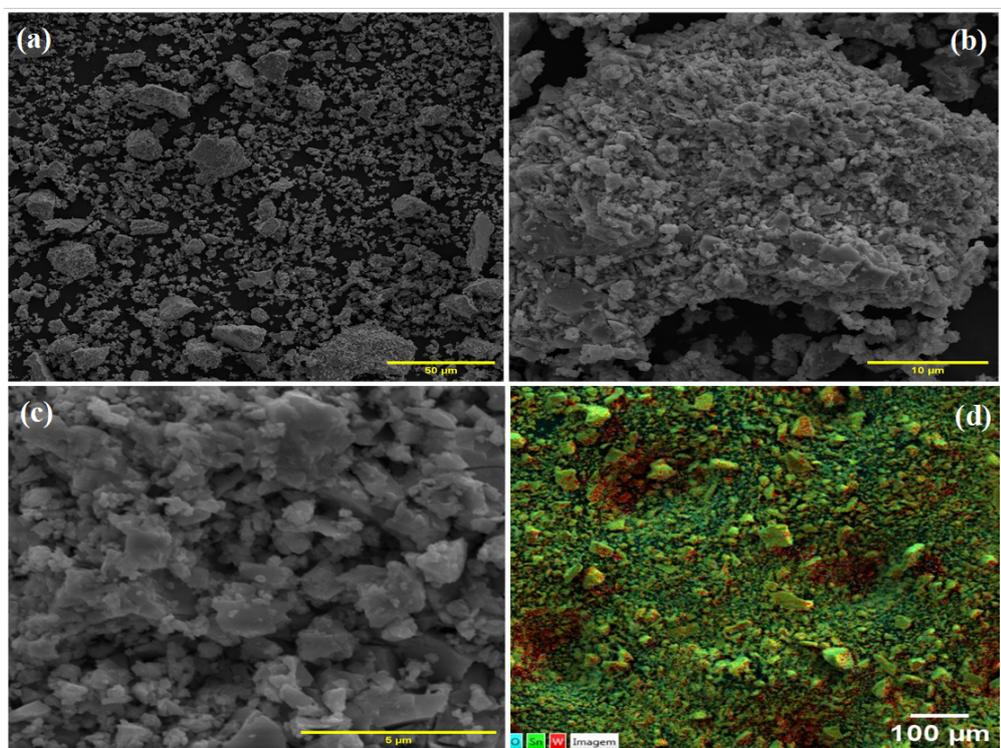


Figura 34: (a,b,c) Microscopia eletrônica de varredura e (d) mapping da moagem de 5h (SW-5h). *Fonte: Autoria própria*

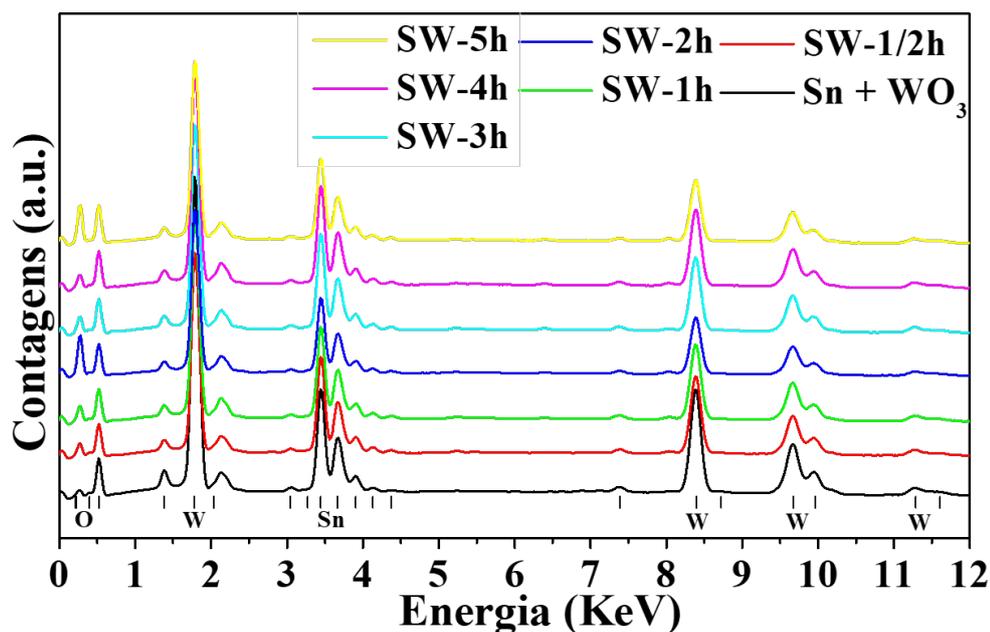


Figura 35: Espectro de soma de mapas EDS para todas as amostras sintetizadas. *Fonte: Autoria própria*

Na Tabela 21, estão disponíveis os percentuais para a análise semiquantitativa por EDS dos elementos estanho, oxigênio e tungstênio, bem como na figura 35 estão dispostos os espectro de soma de mapas.

Tabela 21: Percentuais de estanho (Sn), tungstênio (W) e oxigênio (O) em todas as amostras sintetizadas

Amostra	Sn (%)	W (%)	O (%)
Sn + WO ₃	22,74	50,45	26,81
SW-1/2h	25,60	46,68	27,72
SW-1h	24,97	46,43	28,60
SW-2h	24,63	43,56	31,81
SW-3h	25,63	44,88	29,48
SW-4h	25,08	44,70	30,22
SW-5h	23,92	42,37	33,71

Os valores para os respectivos elementos foram 22,74%, 26,81% e 50,45%, para a mistura física, ou seja, amostra Sn+WO₃. Por outro lado, os referidos percentuais para as amostras finais SW-4h e SW-5h foram 25,08%, 30,22% e 44,70%, como também, 23,92%, 33,71% e 42,37%, respectivamente. Evidenciando, assim, a incorporação do oxigênio na estrutura, o que era esperado e desejado conforme estequiometria de síntese, e ocasionada devido a pausa de moagem e abertura do reator para não asfixiamento da amostra, e corroborando com o aumento do pico correspondente ao oxigênio ente 0 e 1 KeV.

5.6 Ensaios fotocatalíticos

Na Figura 36 estão dispostos os ensaios fotocatalíticos de todas as amostras sintetizadas. Neste estudo, é monitorado a redução do comprimento de onda de absorção máxima do poluente, associado ao grupo cromóforo do corante RhB em 554 nm, sob luz UVc com comprimento de onda de emissão em 254 nm.

Através do plot de C/C_0 em função do tempo, podemos aferir a performance fotocatalítica. Na Figura 36(g) é possível verificar que a melhor performance fotocatalítica foi observada para as amostras SW-1/2h, SW-1h e SW-3h. As duas primeiras, possivelmente houve uma dopagem na estrutura do trióxido de tungstênio, causada pela moagem, contribuindo eficiência no processo de formação de radicais oxidantes (KHAKI *et al.*, 2017). Já as amostras SW-2h e SW-4h, exibiram performance semelhante, atribuído a obtenção da fase β -SnWO₄. A amostra SW-5h, apresentou performance de 61% de degradação a fim de 2h de exposição à radiação, resultando inferior ao apresentado pela literatura. Portanto, é sugerido que o decréscimo na performance fotocatalítica para a fase beta obtida via moagem, esteja relacionada a: (i) elevada densidade de defeitos cristalinos e vacâncias de oxigênios, que atuam neste contexto, como armadilhas de elétrons (TANAKA; CAPULE; HISANAGA, 1991); (ii) dependência de energia de superfície, havendo diminuição da performance devido a baixa exposição do plano de superfície associado com a oxidação efetiva das moléculas do poluente (WANG *et al.*, 2016) e (iii) elevada taxa recombinação dos elétrons/buracos na estrutura, o qual dificulta a formação dos radicais superóxidos (O₂^{•-}), hidroxilos (OH[•]), buracos (h⁺) e hidroperóxidos (HO₂⁻) (LI *et al.*, 2016).

Na Figura 36(g) está apresentado o plot de $(C-C_0)/C_0$ versus o tempo de exposição a radiação. Nesta, é possível notar que durante os primeiros 10 min, o qual foi adotado a ausência de luz UVc, para fins de adsorção completa das moléculas na superfície do catalisador, houve uma adsorção expressiva para a amostra SW-5h, ao comparado com as demais amostras. Esse comportamento sugere diferenças texturais entre as amostras, indicando a existência de excesso de cargas superficiais negativas na superfície da referida amostra, uma vez que o corante RhB apresenta natureza catiônica em meio aquoso.

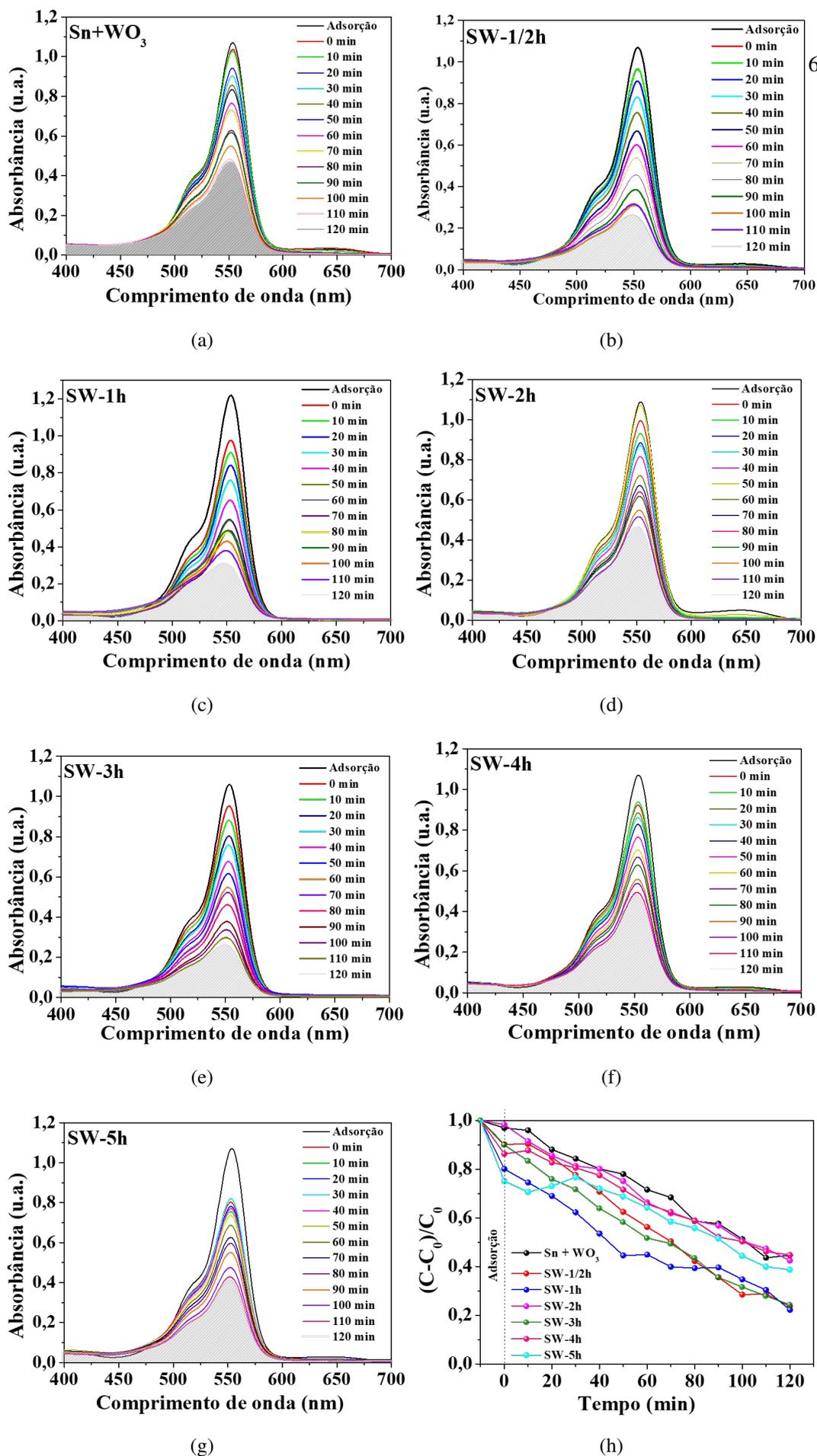


Figura 36: (a, b, c, d, e, f, g, h) Ensaios fotocatalíticos de todas as amostras e (g) performance fotocatalítica obtida. *Fonte: Autoria própria*

O estudo cinético foi realizado adotando-se o modelo de pseudo-primeira ordem, utilizando a Equação 5.2.

$$\ln\left(\frac{C - C_0}{C_0}\right) = K_{app}t \quad (5.2)$$

Onde, C é a concentração associada ao tempo t, C₀ a concentração inicial e k_{app}, a constante de velocidade aparente da reação. Para todos os efeitos, a magnitude de k_{app} está diretamente associada com a performance fotocatalítica, onde valores grandes de k_{app} indicam elevada performance, e o contrário também é verdadeiro. Baseado nos resultados obtidos, a ordem decrescente de constante de velocidade aparente para as reações fotocatalíticas estudadas foi: 1,19x10⁻², 1,07x10⁻², 9,33x10⁻³, 6,95⁻³, 6,77⁻³, 6,11⁻³ e 5,87⁻³ min⁻¹, como pode ser conferidas na Tabela 22.

Na Tabela 22 encontram-se os valores de constante de velocidade da reação, percentual de degradação e o valor de tempo para reação degradar pela metade.

Tabela 22: Valores da constante de reação K, Percentual de degradação e tempo de meia vida da reação

Amostra	Degradação (%)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Sn+WO ₃	55	6,947 x 10 ⁻³	99,78
SW-1/2h	76	1,192 x 10 ⁻²	58,15
SW-1h	78	9,33 x 10 ⁻³	74,29
SW-2h	58	6,77 x 10 ⁻³	102,38
SW-3h	75	1,071 x 10 ⁻²	69,31
SW-4h	57	6,11 x 10 ⁻³	113,44
SW-5h	61	5,87 x 10 ⁻³	119,51

O tempo de meia vida (t_{1/2}) das reações estudadas foi obtido utilizando a Equação 5.3.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(0,5)}{k_{aap}} \quad (5.3)$$

De forma contrária ao observado para a contante de velocidade, o tempo de meia vida das reações indicam o favorecimento de uma conversão catalítica quando ocorre sob pequenos intervalos de tempo, por outro lado, sob longos períodos, as reações são menos favorecidas termodinamicamente, desta forma, são acompanhadas de valores grandes de tempo de meia vida.

Baseado nos resultados sumarizados na Tabela 22, é possível constatar que a melhor performance, ou seja, maior valor de constante de velocidade e menor tempo de meia vida, foi obtida para a amostra SW-1/2h. No estudo realizado por Thangavel, Venugopal e Kim (2014), a constante de velocidade associada a fotodegradação do corante RhB foi de $5,79 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

5.7 Conclusão

A caracterização por difração de raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo método de Rietveld confirmou a obtenção da fase beta para o tungstato de estanho (β -SnWO₄) nos tempos de moagem de 4 e 5h, aplicando-se um BRP de 18:1. No caminhar da síntese, houve a ocorrência de fase secundária de tungstato de estanho (SnW₃O₉), produzida em menor proporção ao comparado a fase β -SnWO₄. Neste caso, para as amostras de 2 e 3h.

A caracterização vibracional por RAMAN tornou possível identificar os modos ativos para as fases presentes na composição das amostras analisadas, corroborando com as informações apresentadas na caracterização por DRX, em consonância com os encontrados nas literaturas no que se refere à fase β -SnWO₄, os modos do SnW₃O₉ não foram identificados.

A análise dos espectros de UV-vis por reflectância difusa para as amostras resultaram na obtenção dos valores de energia do *bandgap* ótico (E_{gap}), concordantes com os valores das literaturas consultadas. Sendo a amostra SW-5h, a que apresentou menor valor ($E_{gap} = 2.50 \text{ eV}$) dentre todas as amostras sintetizadas.

Os microcristais que compõem as amostras exibiram morfologia e tamanho variável como verificado nas microimagens, havendo uma relação direta da diminuição dos microcristais em função do aumento do tempo de moagem. Além da relação direta com a evolução de coloração observada nos testes de colorimetria Cielab.

A Performance fotocatalítica da fase pura do tungstato de estanho resultou em 61% de degradação do corante RhB em temperatura ambiente ao fim de 120 min de exposição, havendo superior performance para as misturas de fase obtidas nas amostras SW-1/2h e SW-1h, resultando no efeito sinérgico que possibilitou os percentuais de 76 e 78% de degradação das moléculas do corante.

O trabalho ainda tem perspectivas de acréscimo de tratamento térmico para diminuir os defeitos cristalinos induzidos pelo estresse mecânico. Tal tratamento adicional também seria de suma importância para melhoria da atividade fotocatalítica.

Além disso, acréscimo de técnicas de caracterização serão utilizadas, como o BET para cálculo de área superficial ou porosidade do material, característica que pode corroborar com sugestões feitas sobre os ensaios fotocatalíticos, bem como uma caracterização eletroquímica e voltanometria, para aplicação em eletrólitos de bateria de estado sólido.

REFERÊNCIAS

- AARTHI, T.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano-tio₂. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 46, n. 1, p. 7–14, 2007.
- AHMED, A. I. *et al.* Fast and simple fabrication of reduced graphene oxide-zinc tungstate nanocomposite with enhanced photoresponse properties as a highly efficient indirect sunlight driven photocatalyst and antibacterial agent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 429, p. 113907, 2022.
- AHMED, M. *et al.* Improved photoelectrochemical water oxidation under visible light with mesoporous co₃O₄. **Materials Letters**, Elsevier, v. 183, p. 281–284, 2016.
- AL-QARADAWI, S.; SALMAN, S. R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. **Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 148, n. 1-3, p. 161–168, 2002.
- ALHARBI, O. M. *et al.* Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier, v. 263, p. 442–453, 2018.
- ALHARTHI, F. A.; ALFAWAZ, A.; AHMAD, N. Photocatalytic degradation of anionic dye using well-crystalline snwo₄ polyoxometalate. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 97, n. 8, p. 085813, 2022.
- ALHARTHI, F. A. *et al.* Combustion synthesis of β -snwo₄-rgo: Anode material for li-ion battery and photocatalytic dye degradation. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 7, p. 10291–10300, 2021.
- ALMEIDA, C. A. P. *et al.* Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. Florianópolis, SC, 2005.
- BASAHHEL, S. N. *et al.* Influence of crystal structure of nanosized zro₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2015.
- CAVALCANTE, L. *et al.* Cluster coordination and photoluminescence properties of α -ag₂wo₄ microcrystals. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, 2012.
- CENTER, B. P. Annual energy outlook 2020. **Energy Information Administration, Washington, DC**, v. 12, p. 1672–1679, 2020.
- CHANG, C. *et al.* Tetragonal/orthorhombic-bismuth tungstate homojunction formed through in situ bismuth induced phase transformation as highly efficient photocatalyst

for pollutant degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 607, p. 269–280, 2022.

CHEN, Y.-C. *et al.* β -snwo4 photocatalyst with controlled morphological transition of cubes to spikecubes. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 6, n. 4, p. 2357–2367, 2016.

CHO, I.-S. *et al.* Photophysical, photoelectrochemical, and photocatalytic properties of novel snwo4 oxide semiconductors with narrow band gaps. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, n. 24, p. 10647–10653, 2009.

DEGANELLO, F.; TYAGI, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, Elsevier, v. 64, n. 2, p. 23–61, 2018.

EDE, S. R.; KUNDU, S. Microwave synthesis of snwo4 nanoassemblies on dna scaffold: a novel material for high performance supercapacitor and as catalyst for butanol oxidation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 2321–2336, 2015.

FARSI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. A z-scheme cobalt (ii) oxide-silver tungstate nano photocatalyst: Experimental design and mechanism study for the degradation of methylene blue. **Surfaces and Interfaces**, Elsevier, v. 32, p. 102148, 2022.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. *et al.* Tio2 photoelectrochemistry and photocatalysis. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAO, Q.; LIU, Z. Fewo4 nanorods with excellent uv–visible light photocatalysis. **Progress in Natural Science: Materials International**, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 556–560, 2017.

HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M.; MADDAHFAR, M.; SOBHANI-NASAB, A. Precipitation synthesis, characterization, morphological control, and photocatalyst application of znwo4 nanoparticles. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 45, n. 7, p. 3612–3620, 2016.

HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M.; SOBHANI-NASAB ALI, G. Simple synthesis and characterization of copper tungstate nanoparticles: investigation of surfactant effect and its photocatalyst application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 27, n. 7, p. 7548–7553, 2016.

HOUAS, A. *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HU, X. *et al.* Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous tio2. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 380, p. 122366, 2020.

JACOB, J.; CHERIAN, J. Review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants. Canadian Center of Science and Education, 2013.

JEDYNAK, K. *et al.* Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: Ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. **Water**, MDPI, v. 11, n. 5, p. 1099, 2019.

JEITSCHKO, W.; SLEIGHT, A. Synthesis, properties and crystal structure of β -snwo4. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, International Union of Crystallography, v. 28, n. 11, p. 3174–3178, 1972.

JONES, K. C. Persistent organic pollutants (pops) and related chemicals in the global environment: some personal reflections. **Environmental Science & Technology**, ACS Publications, v. 55, n. 14, p. 9400–9412, 2021.

KARTHIGA, R. *et al.* Photocatalytic and antimicrobial activity of niwo4 nanoparticles stabilized by the plant extract. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 40, p. 123–129, 2015.

KE, J. *et al.* Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: a review. **Nano-micro letters**, Springer, v. 10, n. 4, p. 1–27, 2018.

KHAKI, M. R. D. *et al.* Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-a review. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 198, p. 78–94, 2017.

KUMAR, R.; KUMAR, G.; UMAR, A. Zinc oxide nanomaterials for photocatalytic degradation of methyl orange: a review. **Nanoscience and Nanotechnology letters**, American Scientific Publishers, v. 6, n. 8, p. 631–650, 2014.

LI, A. *et al.* Thin heterojunctions and spatially separated cocatalysts to simultaneously reduce bulk and surface recombination in photocatalysts. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 128, n. 44, p. 13938–13942, 2016.

LIU, C. *et al.* Predictions of electronic structures and optical performance of potential near infrared absorber sn0. 33wo3. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 9, n. 11, 2019.

LOZANO-ROSAS, R. *et al.* Co 2 sensing properties of wo 3 powder: experimental and theoretical studies. **Applied Physics A**, Springer, v. 127, p. 1–14, 2021.

MIRSADEGHI, S. *et al.* Rapid photodegradation and detection of zolpidem over β -snwo4 and α -snwo4 nanoparticles: optimization and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 28, n. 5, p. 5430–5442, 2021.

MORALES, W. *et al.* Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline wo3. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 20, p. 6318–6319, 2008.

NATIONS), W. W. A. P. U.; UN-WATER. Water in a changing world. Earthscan, 2009.

POURMASOUD, S. *et al.* Synthesis, characterization, and morphological control of pbwo₄ nanostructures through precipitation method and its photocatalyst application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 28, n. 22, p. 17089–17097, 2017.

RAJ, A. T. *et al.* Influence of morphology and common oxidants on the photocatalytic property of β -snwo₄ nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 16, n. 3, p. 2541–2547, 2016.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof. **CEA/Saclay, France**, 2001.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.

SHINDE, P. A.; JUN, S. C. Review on recent progress in the development of tungsten oxide based electrodes for electrochemical energy storage. **ChemSusChem**, Wiley Online Library, v. 13, n. 1, p. 11–38, 2020.

SHIVAKUMARA, C. *et al.* Scheelite-type mwo₄ (m= ca, sr, and ba) nanophosphors: facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 61, p. 422–432, 2015.

SOLIS, J. *et al.* Characterization of phase structures in semiconducting snwo₄ powders by mössbauer and raman spectroscopies. **Physical Review B**, APS, v. 57, n. 21, p. 13491, 1998.

SONI, P. **Mechanical alloying: fundamentals and applications**. [S.l.]: Cambridge Int Science Publishing, 2000.

SUMEDHA, H. *et al.* Rapid microwave synthesis of β -snwo₄ nanoparticles: An efficient anode material for lithium ion batteries. **Crystals**, MDPI, v. 11, n. 4, p. 334, 2021.

SZILÁGYI, I. M. *et al.* Wo₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of catalysis**, Elsevier, v. 294, p. 119–127, 2012.

TANAKA, K.; CAPULE, M. F.; HISANAGA, T. Effect of crystallinity of tio₂ on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 187, n. 1-2, p. 73–76, 1991.

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**, Elsevier, v. 312, p. 113399, 2020.

THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G.; KIM, S.-J. Enhanced photocatalytic efficacy of organic dyes using β -tin tungstate–reduced graphene oxide nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 145, n. 1-2, p. 108–115, 2014.

TONG, W. *et al.* Kinetic control of mnwo₄ nanoparticles for tailored structural properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 36, p. 15298–15305, 2010.

TONG, W. *et al.* Systematic control of monoclinic CdWO_4 nanophase for optimum photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 3, p. 1512–1519, 2010.

WANG, J. *et al.* Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 192, p. 8–16, 2016.

WANG, L. *et al.* Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020.

WANNAPOP, S.; THONGTEM, T.; THONGTEM SOMCHAI, G. G. d. G. t. Photo-emission and energy gap of MgWO_4 particles connecting as nanofibers synthesized by electrospinning–calcination combinations. **Applied surface science**, Elsevier, v. 258, n. 11, p. 4971–4976, 2012.

WARMUTH, L.; FELDMANN, C. β - SnWO_4 with morphology-controlled synthesis and facet-depending photocatalysis. **ACS omega**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 13400–13407, 2019.

WOJCIK, J. *et al.* Lattice dynamics of β - SnWO_4 : experimental and ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 10, p. 5301–5313, 2013.

XIAO, Y. *et al.* Synthesis of $\text{SnWO}_3/\text{SnWO}_9/\text{C}$ as novel anode material for lithium-ion battery application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 32, p. 23935–23943, 2021.

XU, C.; RANGAIAH, G.; ZHAO, X. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: experimental and modeling study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 53, n. 38, p. 14641–14649, 2014.

XU, X.-L.; SCHMALLE, H.; GÜNTER, J. R. Crystal structure of a hexagonal tin tungsten bronze prepared by a mild reaction. **Solid state ionics**, Elsevier, v. 76, n. 3–4, p. 221–228, 1995.

YULIZAR, Y. *et al.* Fabrication of novel SnWO_4/ZnO using muntingia calabura l. leaf extract with enhanced photocatalytic methylene blue degradation under visible light irradiation. **Ceramics International**, Elsevier, v. 48, n. 3, p. 3564–3577, 2022.

ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Elsevier, v. 12, p. 100255, 2019.

ZHU, G. *et al.* Photocatalytic activity of SnWO_4 and SnWO_9 nanostructures prepared by a surfactant-assisted hydrothermal process. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 176, n. 18, p. 1448–1455, 2011.

ZHU, X. *et al.* Synthesis of tin-doped three-dimensional flower-like bismuth tungstate with enhanced photocatalytic activity. **International journal of molecular sciences**, MDPI, v. 23, n. 15, p. 8422, 2022.