

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA DE NANOCOMPÓSITO DE
 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$**

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de MES-
TRE EM QUÍMICA, área de concentração:
FÍSICO-QUÍMICA.

Guilherme Henrique Cruvinel*

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Marcela Bianchessi da Cunha Santino

*Bolsista CAPES (01/04/2020-30/06/2021)

*Bolsista FAPESP n° 2020/11232-3

*Bolsista FAPESP-BEPE n° 2021/11255-6

São Carlos - SP
2023

Dedico este trabalho à mim, à meus pais, ao restante de minha família e à todos que contribuíram para quem me tornei. Certamente, dedico esse trabalho à todas as pessoas do mundo para que, de alguma forma, este possa contribuir para tornar o mundo um pouco melhor para se viver.

Nós somos os resultados (propriedades) da nossas composições (genética) e dos processamentos (ambiente que vivêramos e vivemos) que estas foram e são submetidas. Na vida, é importante que descubramos para que tipo de aplicação somos feitos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, irmãs, avós e bisavós, sobretudo minha bisavó, quem também me criou com muita paixão e carinho. Me sinto privilegiado por essas pessoas serem envolvidas por complexas reações químicas relacionadas a mim, sobretudo, aquelas responsáveis pelo que chamamos de amor. Dedico também à alguma outra parte da família. Dedico ao meu atual namorado, o qual esteve durante estes últimos anos me apoiando e suportando todas as minhas características, boas e ruins.

Agradeço aos meus amigos, meus fiéis amigos, e, também, aos meus “inimigos”, cujas pessoas contribuíram e contribuem para eu seja a pessoa com as características atuais. Agradeço ao Fabio e à Regiane por aguentar um pouco minhas ansiedades durante o período pandêmico, pelas parcerias profissionais e orientação durante o mestrado. Agradeço a minha coorientadora, por suportar minhas angústias, ansiedades e partilhar e apoiar minhas ideias malucas e dar suporte burocrático no que eu precisasse. Agradeço ao meu orientador pela pessoa inspiradora que é, por sua contribuição científica e no crescimento da ciência brasileira.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para minha formação, tanto pessoal, quanto profissional, sobretudo a todos aqueles profissionais que me inspiraram a continuar nessa jornada, em especial, os professores.

Agradeço ao grupo de pessoas que laboram no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), como a Dani, a Luma, o Rori, outros técnicos e colegas de pesquisa, às pessoas que já trabalharam no LIEC, como a minha amiga-avó Madá e outros, e as pessoas de outras instituições, como a Leine, Cristina e ao Rafa (IFSC), este último que, em conjunto, trabalhamos para que nossas ideias funcionassem e convergissem. Agradeço ao Enio Longo, por ceder uma de suas nanoartes para este trabalho.

Agradeço a Profa. Silvia Maria Casassa e a todo o grupo de pesquisa do código CRYSTAL, da Universidade de Turim, na Itália. Todas elas contribuíram para a renovação da minha paixão pela ciência, o aumento do rigor científico e a descoberta de um novo campo de pesquisa no qual poderei atuar futuramente, a química de materiais teórica.

Agradeço aos governos que apoiam genuinamente a ciência brasileira e aos órgãos de fomento a pesquisa CAPES e FAPESP, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto científico e à Alexandra Elbakyan, idealizadora de um projeto que permite o acesso universal às pesquisas científicas. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 2020/11232-3 e Processo

n° 2021/11255-6). As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Henrique Cruvinel, realizada em 20/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Elson Longo da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Andre Farias de Moura (UFSCar)

Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort (UJI/Espanha)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Terminologia de alguns termos relativos à área de nanotecnologia e nanociência por duas organizações: International Organization for Standardization (ISO) e American Society of Testing and Materials (ASTM), traduzida pelo autor. A ausência de definições na Tabela não significa necessariamente a não definição por parte de determinada organização a respeito de termos deste campo de pesquisa	2
TABELA 1.2 – Tabela cronológica sobre alguns episódios históricos significantes para a nanotecnologia	6
TABELA 1.3 – Valores de concentração bactericida mínima para alguns óxidos a base de prata	18
TABELA 1.4 – Quantidade de registro de publicações e sua porcentagem por país	21
TABELA 1.5 – Quantidade de registro de publicações e sua porcentagem por revista científica	23
TABELA 6.1 – Informações sobre os reagentes	79
TABELA 6.2 – Solubilidade dos reagentes	80
TABELA 6.3 – Dados de intensidade de pico de laser e fluência que as amostras foram submetidas	85
TABELA 6.4 – Descrição dos tratamentos	90
TABELA 7.1 – Indicadores da qualidade dos refinamentos para as amostras de Ag_3VO_4 : R_{wp} (em %), χ^2 reduzido, $S=R_{wp}/R_{exp}$ e R_F^2 (em %)	100
TABELA 7.2 – Dados dos parâmetros de rede (a,b e c em Å e γ em °), microtensão (em %), tamanho de cristalito (em μm) e volume da célula unitária (em Å ³) obtidos pelo Refinamento Ritveld dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese, referentes a ficha cristalografica ICSD No. 417469 e à simulações computacionais .	103
TABELA 7.3 – Distancia (em Å) entre os átomos dos poliedros de coordenação do tipo gangorra (Ag_S-O), quadrado planar (Ag_P-O) e tetraedral (V-O) para o Ag_3VO_4	104
TABELA 7.4 – Dados dos parâmetros de rede (a,b e c em Å e γ em °), volume (em Å ³), distâncias de ligação mínima e máxima (em Å) entre átomos nos poliedros de coordenação do $AgVO_3$ otimizado	109
TABELA 7.5 – Dados deste estudo relativos a energia do <i>band-gap</i> para o ortovanadato de prata com estrutura cristalina monoclinica considerando o erro de $\pm 2\%$ nas estimativas	130

TABELA 7.6–Dados da literatura e deste estudo admitindo erro de 2% relativos a energia do <i>band-gap</i> para o Ag_3VO_4 na estrutura cristalina monoclinica	133
TABELA 7.7–Dados deste estudo relativos a energia do <i>band-gap</i> para o composto considerando um erro de $\pm 2\%$ na estimativa	137
TABELA 7.8–Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais e seus tipos correspondentes de vibração para Ag_3VO_4 . A letra subscrita corresponde aos sítios Ag(S), do tipo gangorra, e Ag(P), do tipo quadrado planar	144
TABELA 7.9–Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais e seus tipos correspondentes de vibração considerando dados deste trabalho e da literatura. A letra subscrita corresponde aos sítios Ag(S), do tipo gangorra, e Ag(P), do tipo quadrado planar	148
TABELA 7.10–Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais considerando dados deste trabalho e da literatura para o Ag_3VO_4 , AgVO_3 e composto.	156
TABELA 7.11–Número de onda dos modos vibracionais teórico e experimental e seus correspondentes tipos de vibração para o AgVO_3 . O índice x no $[\text{AgO}_x]$ refere ao número de coordenação da prata (x = 5, 6 e/ou 7).	159
TABELA 7.12–Cargas de Hirshfeld (eH), Mulliken e Bader (eB) (em valores absolutos) foram calculadas para os átomos não equivalentes Ag, V e O (1 e 2) em poliedro de coordenação do tipo gangorra (Ag_SO_4), quadrado planar (Ag_PO_4) e tetraédrico (VO_4)	163
TABELA 7.13–As cargas de Hirshfeld (e_H), Mulliken e Bader (e_B) (em valores absolutos) foram calculadas para átomos não equivalentes de Ag, V e O em poliedros de coordenação octaédrico distorcido (AgO_6), pirâmide quadrada distorcido (AgO_{5-1} e AgO_{5-2}), prisma trigonal encapuzado distorcido (AgO_7) e tetraédrico distorcido (V_{T-1} , V_{T-2} , V_{T-3} e V_{T-4})	164
TABELA 7.14–Átomos A e B pertencentes à ligação química, distância do ponto crítico ao longo da ligação química entre os átomos A e B $d_{A,B}$ (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), laplaciano $\nabla^2\rho$, densidade de energia H, relação $ V /G$, grau de ligação química $H/\rho(r)$ (em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação	169

TABELA 7.15	Átomos A e B pertencentes a ligação química específica e a sua quantidade N (N: 2x no caso deste sistema apresentar dois pontos críticos iguais; este valor não aparece na Tabela no caso de N igual a 1), distância do ponto crítico ao longo da química ligação entre átomos A e B (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), Laplaciano, densidade de energia H, relação $ V /G$, grau de ligação $H/\rho(r)$ (todos em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação (Int.: iônica, intermediária ou covalente) para a estrutura do AgVO_3	173
TABELA 7.16	Átomos A e B pertencentes a ligação química específica e a sua quantidade N (N: 2x no caso deste sistema apresentar dois pontos críticos iguais; este valor não aparece na Tabela no caso de N igual a 1), distância do ponto crítico ao longo da química ligação entre átomos A e B (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), Laplaciano, densidade de energia H, relação $ V /G$, grau de ligação $H/\rho(r)$ (todos em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação (Int.: iônica, intermediária ou covalente) para a estrutura do AgVO_3	174
TABELA 7.17	Parametrização do modelo cinético de crescimento de <i>R. natans</i> em função dos tratamentos utilizados. Área máxima (mm^2), K, de crescimento obtida pelo modelo em relação aos dados experimentais (e desvio padrão), Coeficiente de crescimento obtido pelo modelo (dia^{-1}), coeficiente de determinação (r^2), que indica a aderência dos dados experimentais ao modelo utilizado, e o tempo de duplicação t_d (dia)	179

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Diagrama esquemático mostrando algumas formas para nano-objetos	4
FIGURA 1.2 – Fotografia do famoso copo de Lycurgus	8
FIGURA 1.3 – Comparação do efeito de tamanho e forma de nanopartículas na coloração de vidros	9
FIGURA 1.4 – Um exemplo de nanoarte produzida pelo renomado artista plástico brasileiro Enio Longo e cedida para a exposição neste trabalho . .	10
FIGURA 1.5 – Alguns exemplos de técnicas de fabricação de nanomateriais classificados na abordagem <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	11
FIGURA 1.6 – Representação da essência das abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para produção de nanomateriais	12
FIGURA 1.7 – Mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por país considerando os 10 países com maiores publicações	20
FIGURA 1.8 – Mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por revista científica	22
FIGURA 1.9 – Variação do número de publicações por ano no item a) e variação do número de citações por ano no item b)	24
FIGURA 2.1 – Processos multifotônicos citados: a) absorção de 2 fótons com frequências iguais, b) absorção de 2 fótons com frequências distintas, c) geração de terceiro harmônico, d) efeito Raman estimulado, e) mistura paramétrica de quatro-ondas e geração de fótons com frequência $\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2$, f) mistura paramétrica de quatro-ondas e geração de fótons com frequência $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$	33
FIGURA 2.2 – Etapas e processos em ablação por <i>laser</i> pulsado femtosegundo: a) esquema das etapas ao longo do tempo do processo de ablação a <i>laser</i> pulsado femtosegundo, b) formação da pluma após o pulso de <i>laser</i> atingir a superfície da amostra metálica, c) imagem registrando a formação de uma pluma ao irradiar uma amostra de prata metálica, d) esquema que revela os constituintes comuns formados na pluma de ablação de <i>laser</i> femtosegundo	35

FIGURA 2.3–Esquema de processos envolvidos nos regimes presentes na excitação de semicondutor direto por <i>laser</i> : a) absorção multifotônica, b) absorção de portadores livres, c) ionização por impacto, d) espalhamento portador-portador, e) espalhamento portador-fônon intravale, f) espalhamento portador-fônon intervala, g) recombinação radioativa, h) recombinação Auger, i) difusão de portadores excitados, j) difusão térmica, k) ablação, l) resolidificação ou condensação. VB representa a banda de valência e CB representa a banda de condução	36
FIGURA 2.4–Um campo elétrico aplicando uma força sobre um dipolo elétrico em a) e o dipolo elétrico alinhado com o campo em b)	41
FIGURA 2.5–Variação da constante dielétrica com a frequência de um campo elétrico oscilante	43
FIGURA 3.1 –Esquema representando a energia de níveis eletrônicos atômicos versus separação interatômica, considerando um agregado de 12 átomos. Após uma abordagem próxima, cada um dos estados atômicos 1s e 2s se divide para formar uma banda de energia eletrônica que consiste em 12 estados	50
FIGURA 3.2–Estrutura de banda eletrônica para o diamante. Note que para a distância de equilíbrio da figura, os estados eletrônicos mais internos não sofrem perturbação dos átomos adjacentes, então não há divisões	51
FIGURA 3.3–Diferentes estruturas de banda eletrônica para sólidos à 0 K. As possíveis estruturas encontradas em materiais metálicos em a) e b). Estrutura eletrônica de banda de isolantes e semicondutores em c) e d) respectivamente	52
FIGURA 3.4–Esquema de estados eletrônicos ocupados antes da excitação, em a), e depois da excitação de um elétron, em b), em materiais metálicos	53
FIGURA 3.5–Esquema de estados eletrônicos ocupados antes da excitação, em a), e depois da excitação de um elétron, em b), em materiais isolantes e semicondutores	54
FIGURA 3.6–Esquema das possíveis fases apresentadas pelo Ag_3VO_4	56
FIGURA 3.7–Diferentes orientações para a estrutura cristalina da fase α do Ag_3VO_4 , representada em a). As orientações da estrutura cristalina considerando os planos formados pela aresta da célula unitária ab, bc e ac em b), c) e d) respectivamente	57

FIGURA 3.8–Diferentes orientações para a estrutura cristalina da fase β do Ag_3VO_4 , representada em a). As orientações da estrutura cristalina considerando os planos formados pela aresta da célula unitária ab, bc e ac em b), c) e d) respectivamente	58
FIGURA 3.9–Imagens visualizadas com Comsol Multiphysics de nanopartículas de ouro com 20 nm de diâmetro e sua distribuição de campo elétrico, ao ser irradiada sob luz visível. Em a) apresenta-se uma nanopartícula isolada; em b) e c) apresentam-se duas nanopartículas separadas, respectivamente, por uma distância de 4 nm e 1 nm	69
FIGURA 4.1 –Espécime da planta aquática flutuante <i>Ricciocarpus natans</i>	75
FIGURA 6.1 –Partes presentes da cela reacional	81
FIGURA 6.2–Esquema de síntese do ortovanadato de prata	83
FIGURA 6.3–Esquema do sistema de irradiação por laser pulsado em femtosegundo nas amostras	84
FIGURA 6.4–Esquema do sistema de irradiação das amostras. Em a) revela-se a placa de quartzo sobre o suporte com mobilidade bidimensional; em b) e em c) as amostras sobre a placa de quartzo sendo irradiadas	85
FIGURA 6.5–Variação da iluminância e da temperatura em relação ao período de duração dos bioensaios e suas respectivas médias e desvios padrões	92
FIGURA 6.6–Imagens dos componentes (recipientes de borossilicato com/ sem a cobertura de alumínio, luxímetro digital AK305 (AKSO) e termômetro de mercúrio) utilizados nos bioensaios realizados, em a), b) e e), e as respectivas massas secas das macrófitas após a realização do experimento, em c) e d)	93
FIGURA 6.7–Imagens, sem a presença das macrófitas, dos recipientes utilizados nos tratamentos C0 (1,2 e 3), C1 (4, 5 e 6), C2 (7, 8 e 9) e C3 (10, 11 e 12) após a finalização dos 12 bioensaios	94
FIGURA 7.1 –Padrões de DRX dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese	98
FIGURA 7.2–Padrões de DRX dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese com planos cristalográficos indexados	98
FIGURA 7.3–Refinamento Ritveld dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese	99
FIGURA 7.4–Estrutura cristalina monoclinica teórica referente ao material Ag_3VO_4 e seus poliedros de coordenação. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza, respectivamente	104

FIGURA 7.5–Padrões de DRX dos pós de $\text{Ag}_3\text{VO}_4 / \text{Ag}$ preparados via irradiação de laser pulsado em femtosegundo em amostras de Ag_3VO_4 . . .	106
FIGURA 7.6–Padrões de DRX dos pós de compósitos preparados via irradiação de laser pulsado em femtosegundo em amostras de Ag_3VO_4 com planos cristalográficos indexados	107
FIGURA 7.7–Estrutura otimizada do AgVO_3 e seus poliedros de coordenação. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza, respectivamente	108
FIGURA 7.8–Microscopia de MEV-FEG em diferentes magnificações do Ag_3VO_4 sintetizado variando o tempo de síntese: em 2a), 2b) e 2c) à 2 min; em 4a), 4b) e 4c) à 4 min; em 8a), 8b) e 8c) à 8 min	110
FIGURA 7.9–Microscopia de MEV-FEG em diferentes magnificações do Ag_3VO_4 sintetizado variando o tempo de síntese: em 16a), 16b) e 16c) à 16 min; em 32a), 32b) e 32c) à 32 min; em 64a), 64b) e 64c) à 64 min	111
FIGURA 7.10–Microscopia de MEV-FEG do $\text{Ag}_3\text{VO}_4 / \text{Ag}$ sintetizado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo: em 2ia), 2ib) e 2ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 2 min, em 4ia), 4ib) e 4ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 4 min e em 8ia), 8ib) e 8ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 8 min	114
FIGURA 7.11–Microscopia de MEV-FEG do $\text{Ag}_3\text{VO}_4 / \text{Ag}$ sintetizado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo: em 16ia), 16ib) e 16ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 16 min, em 32ia), 32ib) e 32ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 32 min e em 64ia), 64ib) e 64ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 64 min	115
FIGURA 7.12–Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos em diferentes magnificações em a) e b) .	117
FIGURA 7.13–EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos	118
FIGURA 7.14–Microscopia eletrônica de transmissão do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos em diferentes magnificações em a) e b)	119
FIGURA 7.15–EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos	120
FIGURA 7.16–Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, em a) e b), de nanodifração de elétrons, em c), e de mapeamento elementar por EDS, em d), do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos realizadas pelo microscópio FEI Titan Tecnai G2 F20	122
FIGURA 7.17–Microscopia eletrônica de transmissão em baixa e alta magnificação do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo em diferentes magnificações em a), b) e c)	123
FIGURA 7.18–EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo	124

FIGURA 7.19–Microscopia eletrônica de transmissão em baixa e alta magnificação do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo em diferentes magnificações em a), b) e c)	125
FIGURA 7.20–EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo	126
FIGURA 7.21–Imagens em campo escuro e de mapeamento elemental por EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo realizadas pelo microscópio FEI Titan Tecnai G2 F20	127
FIGURA 7.22–Estimativa dos valores de <i>band-gap</i> direto, em a), e indireto, em b), para as amostras do material Ag_3VO_4 sintetizadas via MHAM variando o tempo de síntese	129
FIGURA 7.23–Espectro de reflectância obtido para as amostras de Ag_3VO_4 e de seus compósitos	132
FIGURA 7.24–Estrutura de banda e densidade de estados projetados para o Ag_3VO_4	134
FIGURA 7.25–Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata do Ag_3VO_4	135
FIGURA 7.26–Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata não equivalentes (Ag_S e Ag_P) do Ag_3VO_4	135
FIGURA 7.27–Estimativa dos valores de <i>band-gap</i> direto, em a), e indireto, em b), para as amostras do compósito sintetizadas via irradiação laser femtosegundo	137
FIGURA 7.28–Estrutura de banda e densidade de estados projetados do AgVO_3	139
FIGURA 7.29–Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata do AgVO_3	140
FIGURA 7.30–Estrutura de banda e densidade de estados projetados em cada átomo de prata não equivalente do AgVO_3	141
FIGURA 7.31–Espectros Raman experimentais para as amostras de Ag_3VO_4 obtidas por MHAM variando o tempo de síntese	143
FIGURA 7.32–Espectros Raman experimentais deslocados tridimensionalmente para as amostras de Ag_3VO_4 obtidas por MHAM variando o tempo de síntese	143
FIGURA 7.33–Espectros Raman Teorico e Experimental para Ag_3VO_4	145
FIGURA 7.34–Espectros Raman experimentais para as amostras de composito obtidas por irradiação de laser pulsado em femtosegundo	149
FIGURA 7.35–Espectros Raman experimentais deslocados tridimensionalmente para as amostras de composito obtidas por irradiação de laser pulsado em femtosegundo	150

FIGURA 7.36–Espectros experimentais Raman das amostras de AgVO_3 sintetizadas pelo método de precipitação à 30 °C, 60 °C e 90 °C	154
FIGURA 7.37–Espectros Raman Experimental e/ou Teórico para Ag_3VO_4 , composto e AgVO_3	158
FIGURA 7.38–Densidade Eletrônica do Ag_3VO_4 : Mapa da Diferença.	166
FIGURA 7.39–Densidade Eletrônica do AgVO_3 : mapa da diferença considerando o plano que corta os átomos de prata interagentes entre Ag_{5-1} - Ag_{5-2}	167
FIGURA 7.40–Região do poliedro de coordenação de pirâmide quadrada na estrutura do AgVO_3 onde é realizado o cálculo da distribuição de carga 2D	167
FIGURA 7.41–Estrutura otimizada para Ag_3VO_4 e parte da estrutura mostrando a posição de interação entre os átomos de prata na estrutura. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza	171
FIGURA 7.42–Estrutura otimizada para Ag_3VO_4 e parte da estrutura mostrando a posição de interação entre os átomos de prata na estrutura. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza. As pratas interativas são destacadas nas cores amarelo (Ag_P) e laranja (Ag_S)	171
FIGURA 7.43–Variação da área média ocupada pelas macrófitas aquáticas e seu respectivo desvio padrão em função do tempo de experimento para cada um dos tratamentos (Controle (C0), C1, C2 e C3). Adicionalmente, há a presença da curva ajustada a partir do modelo matemático utilizado e dos coeficientes de crescimento	178
FIGURA A.1–E-mail com diálogo entre o autor e o artista.	225

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE NANOCOMPÓSITO DE $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$. Historicamente, o desenvolvimento de novos métodos de síntese de materiais esteve atrelado com o desenvolvimento das sociedades, sobretudo pela capacidade de promover mudanças nos materiais e possibilitar novos tipos de aplicações tecnológicas. Embora exista um conteúdo bastante sofisticado sobre laser pulsado em femtosegundos, há, ainda, necessidade de se entender os mecanismos de formação e de transformação de materiais semicondutores, assim como verificar as alterações proporcionadas, de forma mais apropriada, quando sintetizados por esta técnica. Contudo, tal desenvolvimento deve sempre se aliar com a necessidade de se minimizar e verificar os efeitos ambientais. Esse estudo teve como objetivos principais sintetizar Ag_3VO_4 via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, em tempos de síntese distintos (t: 2, 4, 8, 16, 32, 64 min); irradiar as amostras de Ag_3VO_4 por meio de laser pulsado em femtosegundos para formação do compósito; caracterizar compósitos particulados; assim como avaliar a ecotoxicidade do compósito na espécie de macrófita aquática flutuante *Ricciocarpus natans*. Os pós obtidos dos compósitos foram caracterizados estruturalmente pelas técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, e possuem a superfície caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão permitindo identificação de alterações estruturais e de superfície. Cálculos teóricos foram utilizados para a compreensão ao nível atômico das estruturas geométricas, vibracional, eletrônica e de distribuição de carga, assim como a natureza das interações químicas presentes nas estruturas dos semicondutores. Além disso, bioensaios de toxicidade foram realizados até o 42º dia a fim de se obter uma análise dos efeitos ecotoxicológicos, com auxílio de modelagem matemática, destas partículas sobre o bioindicador *Ricciocarpus natans*. Os resultados apontaram que o tempo de síntese não realizou alterações a curto, médio e longo alcance no Ag_3VO_4 . A irradiação do Ag_3VO_4 por laser pulsado em femtosegundo promove a decomposição deste em AgVO_3 e Ag metálico, o que possibilitou a formação de compósito nanoestruturado. Os resultados indicaram que todas as ligações químicas podem ser classificadas como tipo intermediária; interações químicas entre os átomos de Ag e O podem ser mais fracas do que entre os átomos V e O; interações químicas inesperadas entre ânions e entre cátions podem ocorrer em ambos os semicondutores. Os bioensaios indicaram que adicionar o dobro da concentração de referência e inibir a penetração de radiação eletromagnética no sistema deste trabalho contribuiriam para provocar alterações na área média ocupada pelas plantas aquáticas.

Palavras-chaves: Ag_3VO_4 , Laser Pulsado em Femtosegundos, Nanocompósito de Prata, Avaliação Ecotoxicológica, Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ NANOCOMPOSITE. Historically, the development of new methods of synthesizing materials has been linked to the development of societies, mainly due to the ability to promote changes in materials and enable new types of technological applications. Although there is quite sophisticated content about pulsed laser in femtoseconds, there is still a need to understand the mechanisms of formation and transformation of semiconductor materials, as well as to verify the changes provided, in a more appropriate way, when synthesized by this technique. However, such development must always be combined with the need to minimize and verify environmental effects. This study had as main objectives to synthesize Ag_3VO_4 via microwave-assisted hydrothermal method, in different synthesis times (t: 2, 4, 8, 16, 32, 64 min); irradiate the Ag_3VO_4 samples using a pulsed laser in femtoseconds to form the composite; characterize particulate composites; as well as to evaluate the ecotoxicity of the composite on the floating aquatic macrophyte species *Ricciocarpus natans*. The powders obtained from the composites were structurally characterized by the techniques of X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy and UV-Vis electronic spectroscopy, and had the surface characterized by scanning and transmission electron microscopy techniques, allowing the identification of structural alterations and surface. Theoretical calculations were used to understand the geometric, vibrational, electronic and charge distribution structures at the atomic level, as well as the nature of chemical interactions present in semiconductor structures. In addition, toxicity bioassays were carried out until the 42nd day in order to obtain an analysis of the ecotoxicological effects, with the aid of mathematical modeling, of these particles on the bioindicator *Ricciocarpus natans*. The results showed that the synthesis time did not change the short, medium and long range in Ag_3VO_4 . Irradiation of Ag_3VO_4 by pulsed laser in femtosecond promotes its decomposition into AgVO_3 and metallic Ag, which allowed the formation of a nanostructured composite. The results indicated that all chemical bonds can be classified as transient type; chemical bonds between Ag and O atoms may be weaker than between V and O atoms; Unexpected chemical interactions between anions and between cations can occur in both semiconductors. The results of the bioassays indicated that adding twice the reference concentration and inhibiting the penetration of electromagnetic radiation in the system of this work contributed to cause changes in the average area occupied by aquatic plants.

Key-words: Ag_3VO_4 , Femtosecond Pulsed Laser, Silver Nanocomposite, Ecotoxicological Evaluation, Microwaves Assisted Hydrothermal Method

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Nanociência e Nanotecnologia	1
1.2	Justificativa	16
2	MÉTODOS DE SÍNTESE	27
2.1	Método de Irradiação por Laser Pulsado em Femtosegundo	27
2.2	Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas	39
3	CARACTERÍSTICAS GERAIS E ESPECÍFICAS DOS MATERIAIS ENVOLVIDOS	49
3.1	Ortovanadato de Prata	55
3.2	Nano-Objetos de Prata	61
4	AVALIAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS DE NANOMATERIAIS	71
5	OBJETIVOS	77
6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	79
6.1	Reagentes	79
6.2	Material e Método	80
6.2.1	Síntese de Ag_3VO_4 pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas	80
6.2.2	Síntese dos Compósitos de Ag_3VO_4/Ag por Irradiação de Laser Pulsado em Femtosegundo.	83
6.2.3	Área de Amostragem	86
6.3	Forma de Análise de Resultados	86
6.3.1	Difração de Raios X (DRX)	86
6.3.2	Refinamento Rietveld	87
6.3.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman (micro-Raman)	87
6.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
6.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	88
6.3.6	Espectroscopia UV-Vis	89
6.3.7	Bioensaios	90
6.3.8	Simulação Computacional	94
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
7.1	Difração de Raios X	97
7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	110
7.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	116

7.4	Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível	129
7.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman	141
7.6	Cargas: Distribuição de Carga Eletrônica de Mulliken, Hirshfeld e Bader; Mapas de Densidade de Carga 2D e Análise Topológica de Densidade de Carga	162
7.7	Avaliação Ecotoxicológica	176
8	CONCLUSÃO	189
	REFERENCIAS	191
	APÊNDICES	222
	APÊNDICE A – AUTORIZACAO DE USO DE NANOARTE	225

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A ciência que busca a compreensão dos fenômenos, a manipulação átomo a átomo e os métodos de obtenção da matéria associados a escala da bilionésima parte do metro é denominada nanociência (AMERICAN. . . , 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TONET; LEONEL, 2019). Neste universo, invisível aos sensores naturais de luz dos seres humanos, ou em outras palavras mais evidentes, aos nossos olhos, os fenômenos que o governam se localizam em uma região de transição entre os eventos governados pelas leis de movimento de Newton, que descrevem o âmbito vivenciado diariamente e palpável aos seres humanos, e os eventos na categoria atômica e molecular, governados pela Mecânica Quântica (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; LOOS, 2015). A nanociência caminha conjuntamente com a nanotecnologia, visto que a primeira produz o conhecimento necessário para que a segunda possa ocorrer e/ou ser compreendida, ou seja, o desenvolvimento tecnológico de materiais com precisão em escala nanométrica, assim como a compreensão destes, ocorre pois há um conhecimento oriundo de pesquisas científicas de base em que se procura entender as propriedades dos materiais em nanoescala (LOOS, 2015; SILVA, 2006; TONET; LEONEL, 2019).

Neste contexto, um novo vocabulário é desenvolvido para se referir e distinguir, de forma mais precisa, todos os detalhes presentes neste mundo. Embora desenvolvido, tal vocabulário apresenta distinções nos seus significados para uma mesma palavra ao se considerar distintas fontes. De modo específico, ainda há, na literatura, distintas definições do que se entende o que é uma nanopartícula. Por exemplo, segundo a (INTERNATIONAL. . . , 2015), a porção de matéria com dimensões na região nanométrica é chamada de nanopartícula, mas que difere da definição proposta pela (AMERICAN. . . , 2012). Na Tabela 1.1, é possível conferir uma parte do vocabulário existente para essa área e notar que há distinções no modo como as palavras são definidas, de acordo com algumas organizações que são referências internacionais em padronizações. A dificuldade na padronização detalhada de termos essenciais e comuns pode ocasionar uma divergência na comunicação entre a própria comunidade científica e, sobretudo, fora desta. Além deste termo, outros termos habituais a área, como designações adequadas para a forma de nano-objetos (Figura 1.1), são apresentados na Tabela 1.1, que possibilita notar, novamente, a falta de detalhamento ou/e abrangência de termos desta área por parte das organizações. Contudo, baseado nestas duas organizações (AMERICAN. . . , 2012, p. 2) (INTERNATIONAL. . . , 2015, p. 18), é possível observar que existem conceitos ou ideias comuns nas definições das palavras, como no caso das palavras "aglomerados" e "agregados".

TABELA 1.1 – Terminologia de alguns termos relativos à área de nanotecnologia e nanociência por duas organizações: International Organization for Standardization (ISO) e American Society of Testing and Materials (ASTM), traduzida pelo autor. A ausência de definições na Tabela não significa necessariamente a não definição por parte de determinada organização a respeito de termos deste campo de pesquisa

Alguns termos usuais da área de nanotecnologia e nanociência.	ASTM E 2456-06(2012)	ISO/TS 80004-2:2015(en)
Nanociência	O estudo de materiais em nano-escala, processos, fenômenos e dispositivos.	-
Nanotecnologia	Um termo que se refere a uma ampla gama de tecnologias que modificam, manipulam ou incorporam materiais ou recursos, ou ambos, com pelo menos uma dimensão entre aproximadamente 1 e 100 nm. Tais aplicações exploram as propriedades, distintas dos sistemas bulk/macrocópio, de componentes em nano-escala.	-
Partícula	Um objeto pequeno que se comporta como uma unidade inteira em termos de transporte e propriedades.	Pedaço minúsculo de matéria com contornos físicos definidos ¹ .
Nanopartícula	Uma sub-classificação de partículas ultrafinas com comprimento em duas ou três dimensões maiores que 0,001µm (1 nm) e menores que cerca de 0,1 µm (100 nm) e que podem ou não exibir uma propriedade intensiva relacionada ao tamanho.	Nano-objeto com todas as dimensões externas na nanoescala, onde a extensão dos eixos mais longos e mais curtos do nano-objeto não diferem significativamente (mais que três vezes) ² .

Continua na próxima página

TABELA 1.1 – Continuação da Página anterior

Alguns termos usuais da área de nanotecnologia e nanociência.	ASTM E 2456-06(2012)	ISO/TS 80004-2:2015(en)
Nano-Objeto	-	Pedaço discreto de material com uma, duas ou três dimensões externas na nanoescala ¹ .
Partícula Primária	-	Partícula fonte original de aglomerações ou agregados ou misturas dos dois ¹ .
Aglomerados	Um grupo de partículas mantidas juntas por forças relativamente fracas (por exemplo, Van der Waals ou capilar), que podem se separar em partículas menores durante o processamento, por exemplo.	Coleção de partículas ligadas fortemente média ou fracamente onde a área superficial externa resultante é similar a soma das áreas superficiais dos componentes individuais ² .
Agregados	Um grupo discreto de partículas em que os vários componentes individuais não são facilmente quebrados, como no caso de partículas primárias fortemente ligadas entre si (por exemplo, partículas fundidas, sinterizadas ou ligadas metalicamente).	Partícula compreendendo partículas fortemente ligadas ou fundidas, onde a área superficial externa resultante é significativamente menor que a soma das áreas superficiais dos componentes individuais ² .
Nanofibra	-	Nano-objeto com duas dimensões externa na nanoescala e a terceira dimensão significativamente maior ² .
Nanoplate	-	Nano-objeto com uma dimensão externa na nanoescala e outras duas dimensões externas significativamente maior ² .
Nanorod	-	Nanofibra sólida ² .

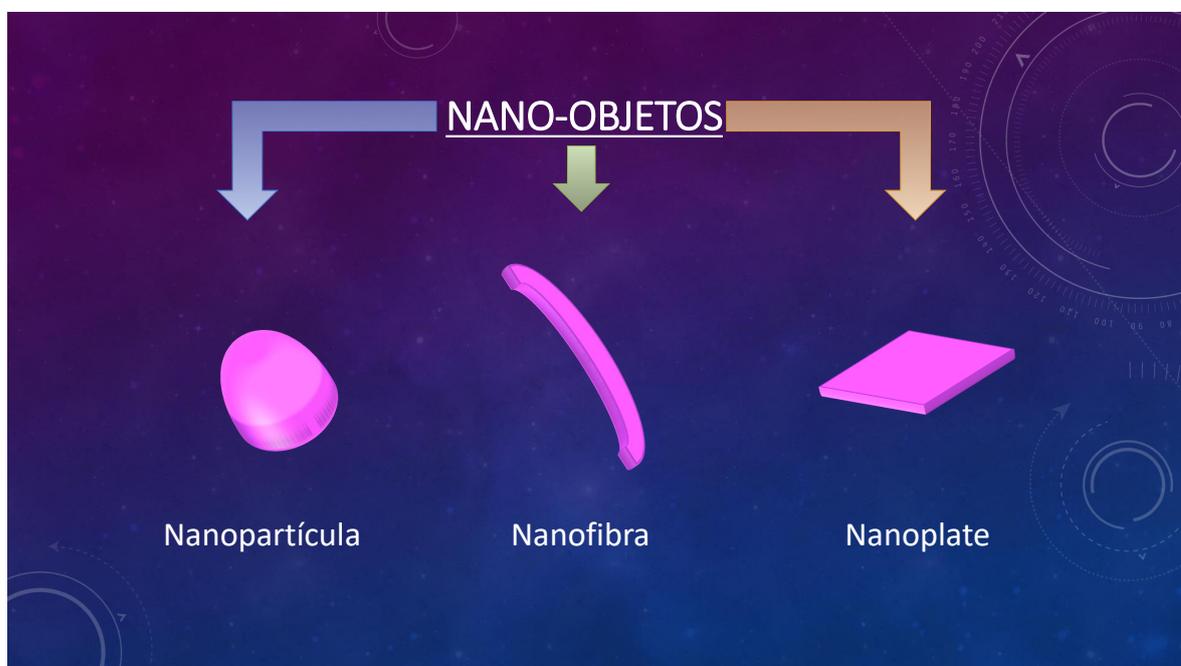
Continua na próxima página

TABELA 1.1 – Continuação da Página anterior

Alguns termos usuais da área de nanotecnologia e nanociência.	ASTM E 2456-06(2012)	ISO/TS 80004-2:2015(en)
Nanocristal	-	Nano-objeto com uma estrutura cristalina ² .
Nanopartícula Carço/Casca	-	Nanopartícula consistindo de um carço e uma casca ² .
Nanoestruturado	Contem componentes fisicamente ou quimicamente distinguíveis, pelo menos um dos quais é nanoescala em uma ou mais dimensões.	-

Fonte: Tabela desenvolvida com informações extraídas de (AMERICAN... , 2012, p. 2), (INTERNATIONAL... , 2015, p. 17)¹ e (INTERNATIONAL... , 2015, p. 18)². - traduzido pelo autor.

FIGURA 1.1 – Diagrama esquemático mostrando algumas formas para nano-objetos



Fonte: Próprio autor (2023).

Historicamente, um dos mais famosos cientistas do século XX, o físico estadunidense Richard Feynman, contribuiu fortemente para a popularização da nanotecnologia e nanociência por meio de uma de suas palestras intitulada como “*There is*

plenty of room down there – an invitation for a new field of Physics” (SCHULZ, 2018; TONET; LEONEL, 2019). Nesta palestra, proferida no dia 29 de dezembro de 1959, o cientista apresenta a ideia de se diminuir os dispositivos mecânicos e eletrônicos, sobretudo com a ideia de foco na área de informação (SCHULZ, 2018), manipulando a matéria na escala atômica na forma demandada (LOOS, 2015). Ainda que seja possível considerar Feynman como uma pessoa visionária, sobretudo ao considerar que foi capaz de prever algumas características aceitas atualmente referente a nanotecnologia, é importante mencionar que as ideias proferidas durante a palestra já estavam sendo trabalhadas na sua própria época, por isso, pode haver certa injustiça em tratá-lo, como alguns o fazem, como o marco da nanotecnologia (SCHULZ, 2018; TONET; LEONEL, 2019). Estes cientistas, na mesma época de Feynman, já introduziam, antes mesmo da palestra em questão, conceitos fundamentais para a compreensão da nanotecnologia (SCHULZ, 2018; TONET; LEONEL, 2019). Von Hippel, por exemplo, foi um cientista que publicou, em 1956, ideias a respeito da manipulação a nível atômico e molecular no seu artigo “*Molecular Engineering*” (Engenharia Molecular) (TONET; LEONEL, 2019).

A Tabela 1.2 mostra um panorama histórico importante para a nanociência e nanotecnologia. De acordo com (TONET; LEONEL, 2019), o marco da nanotecnologia foi o desenvolvimento de um dispositivo capaz de visualizar um único átomo, além de possuir a habilidade de manipulação deste para criação de outras estruturas. Tal dispositivo, desenvolvido em 1981 (TONET; LEONEL, 2019) / 1982 (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), é chamado de Microscópio de Corrente de Tunelamento.

TABELA 1.2 – Tabela cronológica sobre alguns episódios históricos significantes para a nanotecnologia

Ano	Observações	País / Pessoa
1200-1300 AC¹	Descoberta de ouro solúvel	Egito e China
290-325 DC¹	Copo de Lycurgus	Alexandria ou Roma
1618¹	Primeiro livro de ouro coloidal	F. Antonii
1857¹	Síntese de ouro coloidal	M. Faraday (Real Instituição da Grã-Bretanha)
1902¹	Ressonância plasmônica de superfície	R. W. Wood (Universidade John Hopkins, EUA)
1931¹	Microscópio eletrônico de transmissão (MET)	M. Knoll e E. Ruska (Universidade Técnica de Berlim, Alemanha)
1959¹	Palestra de Feynman	R. P. Feynman (Instituto de Tecnologia da Califórnia, Pasadena, CA, EUA)
1962¹	O efeito Kubo	R. Kubo (Universidade de Toquio, Japão)
1965¹	Lei de Moore	G. Moore (Semicondutor Fairchild Inc., EUA)
1974¹	Conceito de nanotecnologia proposto	N. Taniguchi (Universidade de Ciência de Tóquio, Japão)
1980²	Efeito hall quântico (Prêmio Nobel)	K. von Klitzing (Universidade de Wurzburg, Alemanha)
1982²	Microscópio de corrente de tunelamento (MCT)(Prêmio Nobel)	G. Binnig e H. Rohrer (IBM Zurich Research Lab., Suíça)
1986²	Microscópio de força atômica (MFA)	G. Binnig (IBM Zurich Research Lab., Suíça)

Continua na próxima página

TABELA 1.2 – *Continuação da Página anterior*

Ano	Observações	País / Pessoa
1986 ²	Manipulação espacial tridimensional de átomos demonstrados (Prêmio Nobel)	S. Chu (Bell Lab., EUA)
1990 ²	Átomos controlados com microscópio de corrente de tunelamento	D. M. Eigler (IBM, EUA)
1991 ²	Descoberta de nanotubos de carbono	S. Iijima (NEC Co., Japão)
2000 ²	Iniciativa Nanotecnologia Nacional, EUA	EUA
2005 ²	Nanociência e Nanotecnologia: Um plano de ação, Europa	Europa

Fonte: Informações extraídas de (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a, p. 6)¹ e (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a, p. 7)² - traduzido pelo autor.

Um dos fatores principais que mais atraem a atenção da comunidade científica, setor industrial, da mídia e das pessoas em geral é o aumento de proporção de possibilidades de novas propriedades para os compostos nesta escala (CHAUDHURI; PARIJA, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; SCHULZ, 2018; XU et al., 2018). O processo que envolve a redução do tamanho da matéria permite promover eventos únicos oriundos desta escala dimensional, de forma que as distintas propriedades químicas e físicas e os fenômenos apresentados encontram-se muito além da ideia simplista de miniaturização da matéria com a extrapolação de suas propriedades (catalíticas, termodinâmicas, magnéticas, óticas, etc.) na forma bulk/macrocópica (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; INTERNATIONAL... , 2015; TONET; LEONEL, 2019). Além do tamanho, tais propriedades são intrinsecamente associadas com parâmetros como composição química, morfologia, estrutura cristalina e característica de superfícies (CHEN et al., 2020; INTERNATIONAL... , 2015). A obtenção de novas tecnologias oriundas do universo da nanoescala pode ter permitido o desenvolvimento de políticas internacionais importantes relacionadas a este setor no início deste milênio, como pode ser observado na Tabela 1.2.

Diante de suas propriedades óticas únicas, é razoável pensar que nanomateriais foram e podem ser utilizados nas artes (pinturas e esculturas, por exemplo). De uma forma geral, obviamente que, em algumas épocas, as pessoas não imaginavam que as propriedades dos materiais eram oriundas da escala nanométrica (LOOS, 2015). Um dos principais exemplos desta aplicação é o copo de Lycurgus (Figura 1.2), produzido no século IV depois de Cristo, na Europa (THE BRITISH MUSEUM, 2013). O copo de Lycurgus basicamente consiste de uma matriz de fase vítrea com

nanopartículas metálicas dispersas. O vidro é composto por nanopartículas de prata, ouro e cobre em uma relação em porcentagem de 66,2 %, 31,2 % e 2,6 %, permitindo torná-lo um material dicróico, cujo objeto pode apresentar a cor vermelha, devido as nanopartículas de ouro, e a cor verde, devido as nanopartículas de prata (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; LOOS, 2015; TONET; LEONEL, 2019).

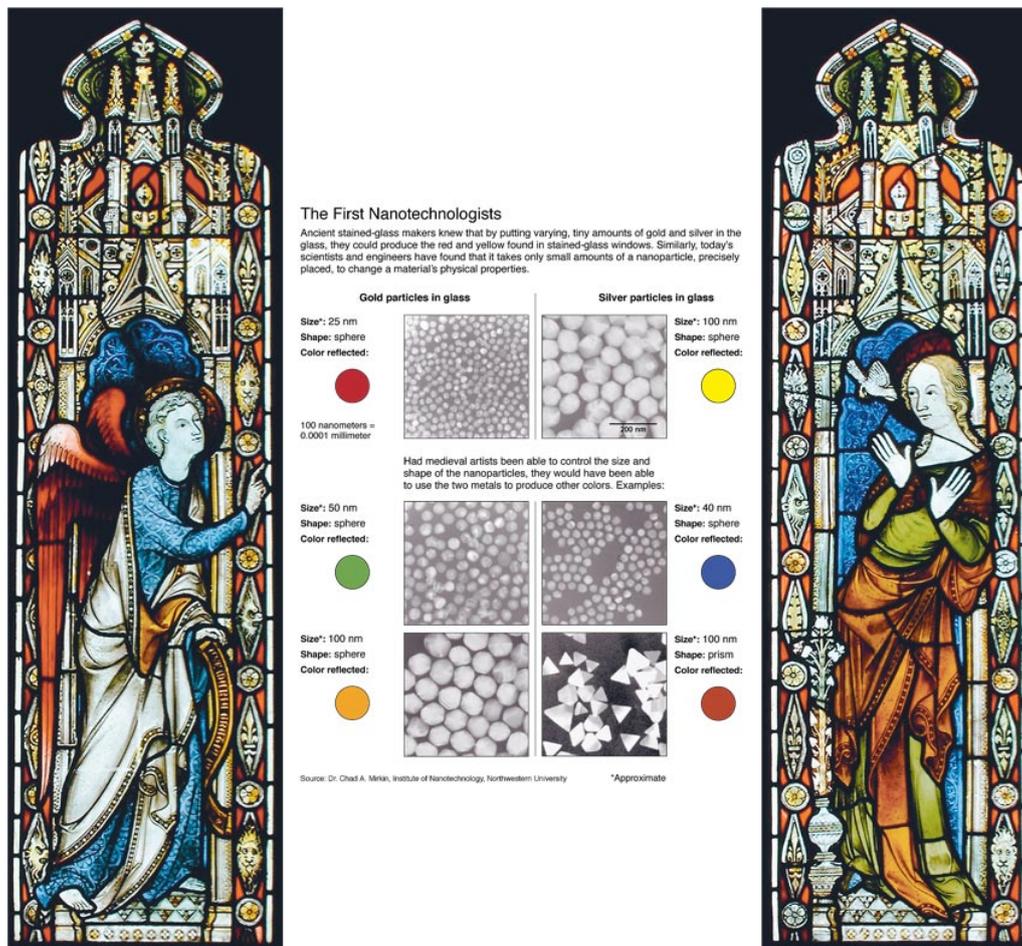
FIGURA 1.2 – Fotografia do famoso copo de Lycurgus



Fonte: Imagem extraída de The British Museum, 2013.

Outro exemplo histórico bastante relevante são as muitas catedrais da Europa Gótica (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), que se utilizaram de nanopartículas dispersas na produção destas janelas (LOOS, 2015). Neste exemplo, é possível notar que o tamanho das partículas refletem nas propriedades óticas dos nanomateriais (LOOS, 2015), assim como as formas destas representam um papel significativo para as propriedades do material. A Figura 1.3 mostra as mudanças nas cores em função do tamanho e forma de nanopartículas de ouro e prata existentes nestas janelas.

FIGURA 1.3 – Comparação do efeito de tamanho e forma de nanopartículas na coloração de vidros

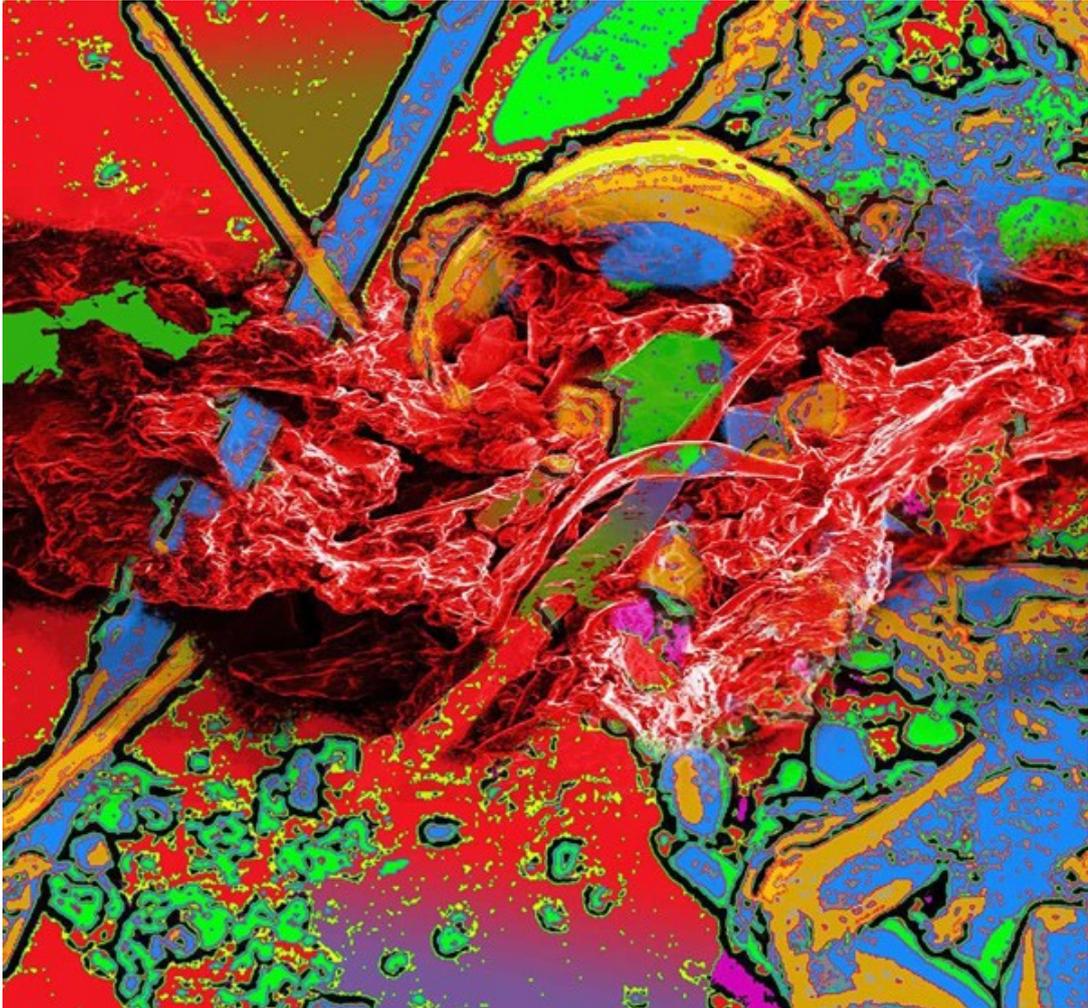


Fonte: Imagem extraída de (THE NEW YORK TIMES, 2005)

Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico obtido, é possível combinar arte e nanociência de forma mais moderna. Um exemplo a ser citado é a utilização de imagens de diversos nanomateriais realizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para a realização de uma série que abre perspectivas para a nanoarte ao se utilizar, também, de técnicas modernas de audiovisual, como pode ser observado na Figura 1.4 (SANTILLI, 2020). Desta forma, é possível notar que existe uma relação bastante antiga entre nanotecnologia/nanociência e as artes, e que caminham ainda juntas até os dias de hoje, mesmo que, talvez, as ideias e as mensagens transmitidas sejam completamente distintas.

No que concerne as aplicações, há várias décadas, a união entre o desenvolvimento teórico e experimental de diversas áreas científicas tem permitido o crescimento de novos campos de emprego destes materiais, cuja produção mais acessível, com rigoroso controle das características físicas e químicas dos nanomateriais, se torna requisitada (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Diante de um universo tão promissor, houve a necessidade de novos estudos e desenvolvimento de técnicas de fabricação de nanomateriais para que houvesse a possibilidade de se retirar vantagens

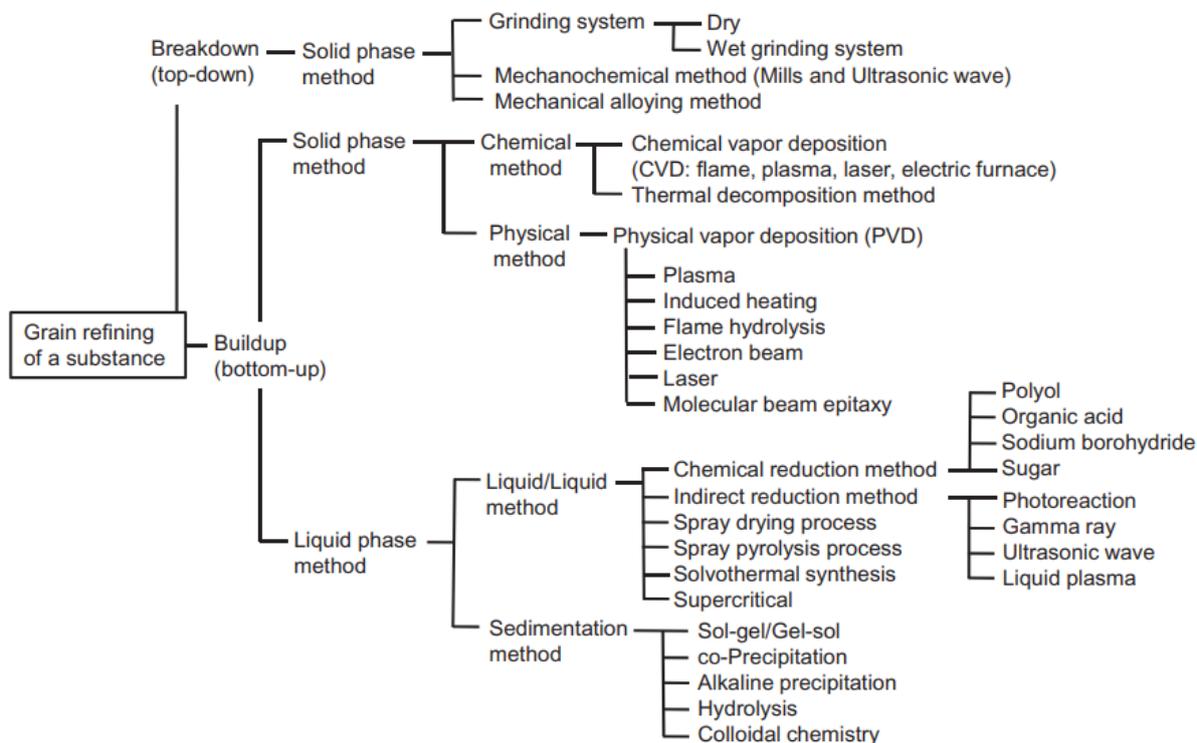
FIGURA 1.4 – Um exemplo de nanoarte produzida pelo renomado artista plástico brasileiro Enio Longo e cedida para a exposição neste trabalho



Fonte: Imagem cedida gentilmente pelo renomado artista plástico Enio Longo.

destes novos fenômenos (SILVA et al., 2010; TORRES-MENDIETA, 2016). Nas últimas décadas, diversas técnicas foram desenvolvidas, de forma que todas elas podem ser classificadas em dois grandes grupos: os métodos *top-down* e os *bottom-up* (GOGOTSI, 2006; LOOS, 2015; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Algumas técnicas podem ser observadas na Figura 1.5.

FIGURA 1.5 – Alguns exemplos de técnicas de fabricação de nanomateriais classificados na abordagem *top-down* e *bottom-up*

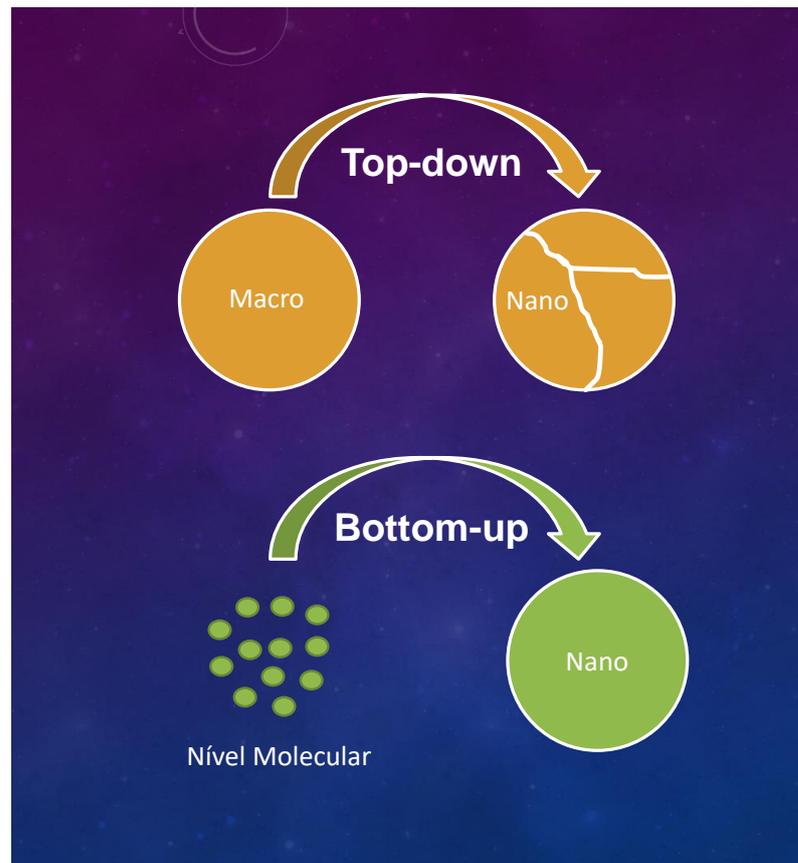


Fonte: Imagem extraída de (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a, p. 8).

A ideia essencial dos métodos de fabricação inseridos no grupo *top-down* é, basicamente, partir de um material macroscópico ou maior do que aquele considerado como nanomaterial e transformá-lo em um nanomaterial (GOGOTSI, 2006; TONET; LEONEL, 2019; VOGEL et al., 2015; XU et al., 2018). De forma mais específica, os métodos consistem da utilização de técnicas físicas que sejam capazes de aplicar uma força ou forma de energia externa suficiente, de forma que haja o rompimento de ligações químicas no material para a formação de nanopartículas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; SILVA et al., 2010; TORRES-MENDIETA, 2016).

Como é possível observar na Figura 1.5, os métodos *top-down* podem ser divididos em 2 categorias, à seco e úmidos (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TONET; LEONEL, 2019). De acordo com (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), os métodos à seco consistem na não utilização de líquidos, e de mecanismos que promovam o choque, tração e/ou fricção entre as partículas durante o processo de diminuição dimensional do material. Considerando que estes métodos levam a produção de uma elevada área superficial, dificilmente é evitável o processo de aglomeração das partículas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Dentre os diversos métodos mecânicos, pode-se citar os mais comuns: moinho de jato, de bolas, martelo e de cisalhamento (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Uma das maiores desvantagens da abordagem é o elevado grau de defeitos que é inserido na superfície do material por estes processos, promovendo mudanças nas suas propriedades (CAO; WANG, 2004). Quanto aos métodos molhados,

FIGURA 1.6 – Representação da essência das abordagens *top-down* e *bottom-up* para produção de nanomateriais



Fonte: Próprio autor.

a utilização de líquidos promove a diminuição do processo de aglomeração e uma elevação na dispersão das partículas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). O processo de produzir nanomateriais também envolve a utilização de meios mecânicos (choque, tração e fricção entre as partículas) (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Os principais métodos que podem ser citados são: moinho de bolas vibratório, de bolas planetário e de jato molhado (CHAUDHURI; PARIJA, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Outro método típico bastante utilizado é a litografia, que possui muitas técnicas com distintas fontes de radiação para a execução da técnica, como a utilização de fontes raios X, elétrons, íons, etc. (CAO; WANG, 2004).

Dissemelhantemente ao método *top-down*, este se caracteriza essencialmente pelo alcance de nanoestruturas por meio de arranjo de espécies químicas mais fundamentais (Figura 1.6), como átomos e moléculas oriundas de gases ou líquidos (GOGOTSI, 2006; LOOS, 2015; TONET; LEONEL, 2019; VOGEL et al., 2015; XU et al., 2018). Parte dos métodos desenvolvidos estão atrelados à ciência de química coloidal, em que consiste do controle de fenômenos e forças intermoleculares de curto alcance, como as forças de Van der Waals, para o controle das reações químicas (SILVA et al., 2010; TORRES-MENDIETA, 2016). Estes métodos podem ser divididos em duas

categorias: as técnicas de fase gasosa e as de fase líquida, de forma que estes últimos subdividem-se em métodos líquido/líquido e em de sedimentação, conforme aponta a Figura 1.5 (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Os métodos de fase gasosa consistem no processo de transformação, seja química ou física, em que as espécies devam estar em fase gasosa para que, posteriormente, ocorra a formação de nanopartículas. Neste caso, um dos principais métodos é o CVD (*chemical vapor deposition*), que consiste em suficientemente elevação da temperatura das espécies, por meio de plasma, chama, laser ou outra fonte de calor, para promover a reação química no estado gasoso (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). A partir de um controle rigoroso do processo CVD, é possível formar nanopartículas de 10 a 100 nm (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Outro exemplo típico é a técnica que envolve o processo de vaporização de um determinado material e, posteriormente, seu rápido resfriamento, acarretando na produção de nanomateriais, este é chamado de método PVD (*physical vapor deposition*) (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Estes processos são caracterizados por possuírem um custo mais elevado na produção de nanomateriais, devido a necessidade de alto vácuo e da baixa produtividade, mas promovem um grau de pureza elevado das nanopartículas em relação as técnicas de fase líquida, considerando que não há necessidade de utilização de espécies orgânicas durante o processo (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016).

No que tange aos métodos em fase líquida – líquido/líquido, existem processos que consistem da utilização de equipamentos de baixo grau de complexidade e promove a formação de elevada quantidade de material à baixo custo, como o método de redução química (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Este consiste na redução de íons metálicos para o estado de oxidação 0 com a utilização de agentes redutores (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Além disso, permite um elevado controle morfológico das nanopartículas ao se alterar variáveis como temperatura, tempo de síntese e agente dispersante, permitindo a formação de *nanorods*, *nanoplates*, *nanoprismas*, *nanowires*, etc.. Há a disponibilidade de outros métodos que promovem a redução metálica sem a utilização de um agente redutor, como por meio de raios gama, ondas ultrassônicas e plasma líquido, o que proporciona a diminuição da probabilidade de contaminação do material (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Além destes, existem outros métodos comuns, como *spray drying*, *spray* pirólise e etc.. Recentemente, diversos avanços foram realizados ao se utilizar ondas eletromagnéticas na síntese de nanomateriais, o que tem permitido obter nanopartículas de alta qualidade (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; TORRES-MENDIETA, 2016).

Finalmente, os métodos em fase líquida – sedimentação apoiam-se na ideia do sistema sol-gel, que, de forma simplista, baseia-se na hidrólise para transformar um alcóxido metálico ou sais inorgânicos e orgânicos em sol (HORIKOSHI; SERPONE,

2013a; TORRES-MENDIETA, 2016). Posteriormente, por meio deste método, há a formação de policondensados para um gel, e o resultado é um rigoroso controle dimensional das partículas (CAO; WANG, 2004; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Uma característica bastante importante dos métodos *bottom-up* em relação aos *top-down* é a capacidade destes introduzirem um número menor de defeitos (tensão interna, contaminações, defeitos de superfície, etc.), e ordenação a curto e longo alcance (CAO; WANG, 2004). O processo de adição átomo a átomo à estrutura permite a construção de um arranjo mais próximo ao arranjo correspondente ao equilíbrio termodinâmico, isso ocorre pois, esta abordagem, é dirigida por uma redução na energia livre de Gibbs (CAO; WANG, 2004). Além disso, esta abordagem tem potencial de produzir nanomateriais com maior custo-benefício no futuro, o que pode permitir um olhar mais atento da indústria nestes processos (CHAUDHURI; PARIJA, 2012). Apesar das significantes diferenças entre as diversas técnicas apresentadas, é importante mencionar que, aplicada a todas elas na produção de nanomateriais mencionados na Figura 1.5, o elevado grau de ausência de impurezas, controle dos fenômenos responsáveis pela aglomeração ou agregação, maior reprodutibilidade, a produção em escala e a baixo custo, a estabilização das propriedades e controle do tamanho, distribuição, morfologia, estruturas cristalinas, e distribuição da composição são características comuns (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; VOGEL et al., 2015).

Ao atingir a escala nanométrica, independentemente da técnica utilizada, as propriedades de superfície têm a capacidade de se alterarem significativamente em relação aquelas proporcionadas pelo *bulk* (GOGOTSI, 2006; LOOS, 2015), de forma que, a origem destas mudanças, quando refere-se às propriedades físicas, estão atreladas a distintas fontes, como: fração elevada de átomos na superfície, que podem promover uma diminuição significativa no ponto de fusão (LOOS, 2015) e nas temperaturas de transição de fases, assim como mudanças nas constantes de rede; energia de superfície maior, que possui a capacidade de apresentar o superparamagnetismo, ao invés do ferromagnetismo; confinamento espacial; redução nas imperfeições, que permitem um aumento de uma ou duas ordens de magnitude das propriedades mecânicas, que são próximas da resistência teórica (CAO; WANG, 2004; LOOS, 2015). Quanto as propriedades óticas, a diminuição do tamanho do material acarreta em alterações nas estruturas eletrônicas de semicondutores, por exemplo, proporcionando um aumento do *band-gap* e, conseqüentemente, o deslocamento nos picos de absorção para regiões de maiores frequências; ou em alterações nas cores de nanopartículas metálicas, devido ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (CAO; WANG, 2004). Em termos de propriedades elétricas, a condutividade elétrica pode ser aumentada, devido ao maior ordenamento na microestrutura, ou diminuída, pois há um maior espalhamento de superfície (CAO; WANG, 2004). O aumento de temperatura permite a elevação dos processos difusionais, de defeitos intrínsecos internos e deslocamentos, que possibilitam a transmissão de impurezas internas para a superfície, essa propri-

idade termodinâmica intrínseca - que permite uma maior estabilidade química, por exemplo - é conhecida como auto-purificação (CAO; WANG, 2004).

O desfruto das propriedades dos nanomateriais não necessariamente ocorrem da utilização destes na forma isolada, em que apenas uma fase de um determinado material é utilizada para alguma aplicação. As nanopartículas de um determinado material podem aliar-se a outros materiais, independente da classe, para proporcionar um aumento no alcance de propriedades e nas aplicações por meio da sinergia entre estes materiais, e tornando possível a geração de propriedades únicas (TWARDOWSKI, 2007). O sólido que contém ao menos duas fases discretas, considerando que ao menos uma delas tenha uma das dimensões na escala nanométrica, é chamado de nanocompósito (INTERNATIONAL. . . , 2011; TWARDOWSKI, 2007).

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a classe do material relativo à matriz: nanocompósito de matriz cerâmica, nanocompósito de matriz polimérica ou nanocompósito de matriz metálica (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020). Assim como ocorre transformações nas propriedades ao reduzir o tamanho de partícula da escala *bulk* para nanométrica, há, também, mudanças significativas das propriedades de nanocompósitos quando comparados à compósitos convencionais (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020).

Os fenômenos e as propriedades apresentados pelos nanomateriais permitem uma grande abundância de aplicações (GOGOTSI, 2006; LOOS, 2015). De forma atraente, os empregos geralmente apresentados neste universo requerem especificações bastante singulares em relação as distintas demandas das diversas áreas que existem, revelando um processo muito mais complexo de enfrentar os desafios, que são peculiares a cada uma das áreas. A nanotecnologia pode permitir o aumento da eficiência em reações químicas e da penetração da luz em materiais, o desenvolvimento de materiais supercondutores de alta temperatura e magnéticos moles em ligas de nanopartículas, o aumento de resistência mecânica, etc. (CAO; WANG, 2004; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Tais aplicações abrangem eletrônica molecular e nanoeletrônica, nanorobôs, catálise química, nanomecânica, células fotoeletroquímicas, cristais fotônicos, tintas, comunicações óticas, sistemas biológicos, tratamento médico, reconhecimento molecular até novos materiais (CAO; WANG, 2004; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Diante do que foi apresentado, é razoável afirmar que a diminuição do tamanho de partícula para uma escala nanométrica permite mudança significativas nas propriedades óticas dos materiais (GOGOTSI, 2006). As mudanças não apenas se limitam as propriedades óticas, introduzidas como exemplo neste texto, mas alcançam as propriedades térmicas, elétricas, magnéticas e mecânicas dos materiais (LOOS, 2015). Desta forma, abre-se um leque muito amplo para aplicações e interesses a nível industrial da nanotecnologia (LOOS, 2015). O aumento da área superficial, a mudança na estrutura eletrônica e outras características fazem com que a nanotecnologia tenha

aplicações promissoras nas mais diversas áreas.

O desenvolvimento de novos tipos de materiais nas últimas décadas, como os semicondutores e os poliméricos, proporcionou uma revolução no modo como as sociedades se organizam, se comunicam e interagem entre si e com o meio ambiente. Um dos resultados desta revolução foi a produção em massas destes materiais nos mais diversos tipos de aplicações (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). A maneira inconsequente, irresponsável e ineficiente de muitas organizações em relação ao acompanhamento de todo o processo produtivo até a formação do resíduo está acarretando em consequências negativas para o ambiente e todos aqueles que ali habitam, inclusive aos seres humanos. Atualmente, com o maior advento e investimento na ciência e novos métodos de caracterização, os cientistas têm sido capazes de apontar os danos causados no presente e no futuro por estas atitudes (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Há então, a necessidade de se intensificar investimentos no que tange a avaliação da toxicidade, impacto ecológico e no desenvolvimento de novos materiais que possibilitem sua atuação para a recuperação do equilíbrio ambiental (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Além disso, para isso ocorrer, é necessário tentar desenvolver e recorrer a novas fontes energéticas que tentem maximizar a produção de materiais de forma cada vez mais amigável ao meio ambiente (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

1.2 JUSTIFICATIVA

Historicamente, o avanço e desenvolvimento de sociedades estão intrinsecamente atrelados a compreensão e habilidade de manipulação de materiais de acordo com suas necessidades (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). O desenvolvimento de tecnologias é primordial para garantir a sobrevivência da espécie humana e promover nossa existência de forma mais confortável (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Somente recentemente, os cientistas começaram a entender a relação entre a estrutura e as propriedades dos materiais, e que a estrutura é substancialmente influenciada pelos métodos de síntese/processamento utilizados (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Conseqüentemente, novos materiais com propriedades distintas podem ser obtidos por meio de diferentes métodos de síntese. Dentre uma enorme variedade de técnicas, dois seguintes são de particular interesse: os métodos hidrotérmico assistido por micro-ondas e irradiação por laser pulsado em femtosegundo. Embora materiais interessantes possam ser produzidos para as mais diversas aplicações, o cientista de material, também, deve se conscientizar dos efeitos ambientais causados por esses novos materiais, sobretudo em relação a sua toxicidade. Ponderando sobre isso, este projeto busca, também, fornecer uma avaliação ecotoxicológica para que, futuramente, no mínimo, tal material e conhecimentos produzidos possam ser utilizados com maior sapiência e responsabilidade.

A classe dos vanadatos de prata possui uma versatilidade bastante alta, quando se observa os mais distintos compostos que podem ser formados. A formação destes recebem influência das diferentes relações de elementos presentes nas suas fórmulas químicas, como o AgVO_3 (ALBRECHT et al., 2007), o $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (OLIVEIRA et al., 2016) e o Ag_3VO_4 (ZHAO et al., 2017), e ainda possuem, como no caso dos materiais AgVO_3 e Ag_3VO_4 , organizações distintas dos átomos no espaço, formando as suas diferentes estruturas ou fases cristalinas (BELTRÁN et al., 2017; CLOET et al., 2012a). Cada material apresenta suas características físicas e químicas próprias, fornecendo as mais diversas propriedades.

Os materiais AgVO_3 e $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ foram sintetizados e caracterizados pelo nosso grupo de pesquisa (OLIVEIRA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016), assim como os seus compósitos foram sintetizados utilizando o processo exposição à feixe de elétrons (OLIVEIRA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2017) e, fora deste grupo de pesquisa, na sua forma monofásica por (VAN; LE, 2018) e (MENEZES et al., 2019).

Ao analisar a atividade bactericida do AgVO_3 , este apresentou potencial bactericida bastante elevado (OLIVEIRA et al., 2017). A partir dos dados apresentados na Tabela 1.3, em relação a outros sais de prata, como o Ag_2MoO_4 e o Ag_2WO_4 , é possível verificar que o AgVO_3 possui, na forma monofásica, um potencial muito maior de se eliminar determinadas bactérias, evidenciando sua vantagem em relação à outros sais inorgânicos neste tipo de aplicação. Observando-se, ainda, a Tabela abaixo, neste mesmo contexto é possível notar que a utilização de feixes de elétrons para a produção do compósito com partículas de prata metálica na superfície acarretou em diminuição da concentração bactericida mínima (CBM) para 1/2 em relação à CBM do material monofásico precursor do compósito, e, ao expor o mesmo material monofásico ao laser pulsado na região do femtosegundo, este compósito resultante apresentou uma diminuição da CBM para 1/64 em relação à CBM do material precursor monofásico, mostrando que a formação do compósito por meio da utilização de laser pulsado em femtosegundo provocou alterações no material de forma que a atividade bactericida se tornou muito mais beneficiada, neste caso. Além disso, (MACEDO et al., 2019) revela que características físicas, como a morfologia, permitem a obtenção de diferentes resultados para a atividade bactericida, de forma que é possível verificar o aumento desta atividade após a formação do compósito, seja por meio da irradiação de feixe de elétrons ou de laser pulsado em femtosegundo. Em relação a classe do vanadatos, o grupo mostra que a classe possui materiais que apresentam atividades bactericidas elevadas e que podem ser potencializadas com a utilização do laser pulsado em femtosegundo. Embora estes resultados sejam interessantes e significativos do ponto de vista da aplicação bactericida, os mesmos suscitam um alerta em relação aos seus efeitos ecotoxicológicos, vistos que não são materiais inertes nestes ambientes, pois podem reagir com o ambiente ao redor, o que pode torna-los ainda mais problemático quando se observa materiais com uma tendência de reação e eficiência alta em

eliminar organismos, como as bactérias, e que possuem uma tecnologia potencial para aplicações industriais.

TABELA 1.3 – Valores de concentração bactericida mínima para alguns óxidos a base de prata

Material:	Concentração Bactericida Mínima (MBC) ($\mu\text{g/mL}$)
Ag_2WO_4 (cubos)	256 (1x) (MACEDO et al., 2019)
Ag / Ag_2WO_4 (cubos) Feixe de elétrons	128 (2x) (MACEDO et al., 2019)
Ag / Ag_2WO_4 (cubos) Femtosegundo	4 (64x) (MACEDO et al., 2019)
AgVO_3	62,5 (OLIVEIRA et al., 2017)
Ag_2MoO_4	250 (FOGGI et al., 2020)

Fonte: Próprio autor.

Salienta-se que o método proposto neste trabalho procura formar o compósito $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ a partir do próprio Ag_3VO_4 , situação que é muito distinta de projetos em que se busca a formação de compósitos a partir da interação entre as superfícies de, ao menos, dois materiais formados de maneira distintas, por exemplo. Ao produzir o compósito por meio do processo aqui proposto, defeitos internos (vacâncias, distorções na rede, etc.)(MACEDO et al., 2019) no Ag_3VO_4 devem significativamente ser inseridos e, por essa razão, alterações significativas nas propriedades podem ser observadas.

Mesmo na eventualidade de que exista uma tendência de formação do compósito de prata a partir destes óxidos de prata por meio de irradiação de feixe de elétrons e laser pulsado femtosegundo - como será possível observar nos capítulos seguintes - é importante entender que os fenômenos envolvidos neste processo não são completamente compreendidos e, que embora haja possibilidade de se formar o compósito a partir do Ag_3VO_4 , não é certa sua ocorrência. O vanadato de prata apresenta como possibilidades de aplicações práticas, o uso como agente bactericida, virucida, fotocatalise e como sensores (GAO et al., 2017; VALI et al., 2020). Entretanto, essas partículas não são monitoradas nas águas continentais, sendo categorizado, quando na escala nanométrica, como um contaminante emergente (MONTAGNER et al., 2017; MONTAGNER et al., 2019). No ambiente aquático, as macrófitas representam o primeiro nível trófico, sendo a base de sustentação de cadeias alimentares (MALTBY et al., 2009). Assim, sua contaminação e conseqüente bioacumulação, além da morte, representam um grande problema ambiental.

O impacto provocado na comunidade científica por trabalhos realizados na temática de materiais em escala nanométrica e o processo em que se utiliza de laser pulsado na região do femtosegundo pode ser analisado por meio de uma revisão bibliométrica formal. Para tal fim, o algoritmo de pesquisa *Science Citation Index* (1990-

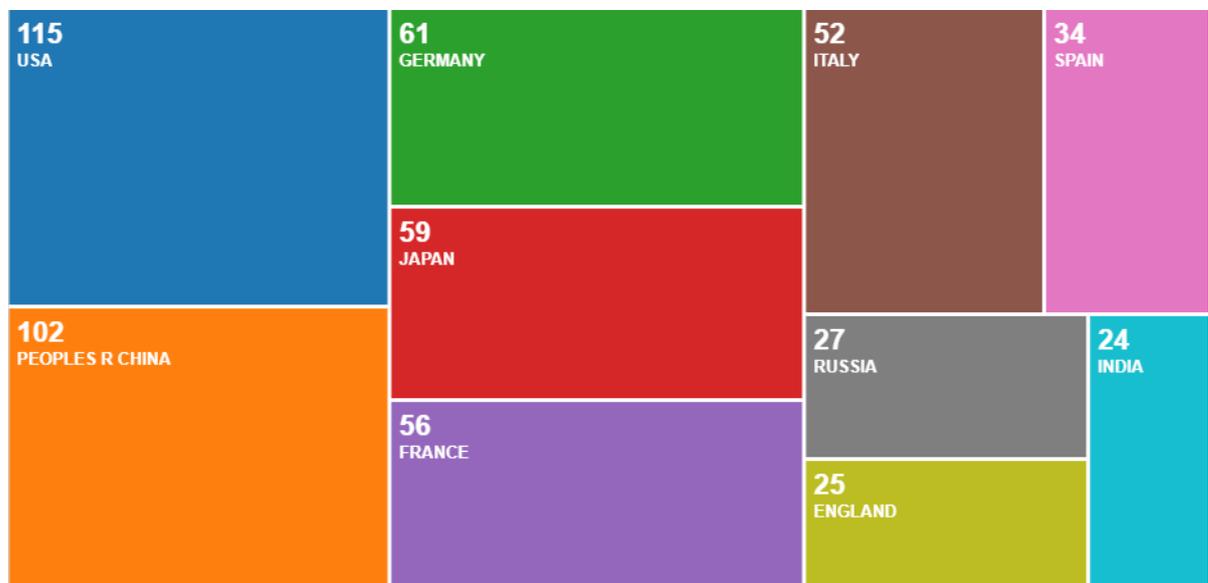
2020) do *Web of Science* com a opção tópicos, que abrangem pesquisa no título, resumos, palavras-chaves e *Keywords-Plus*, foi utilizado.

A escolha de combinação de palavras-chaves e de operadores booleanos adequados permitem o alcance de resultados muito mais precisos. Então, a primeira pesquisa foi realizada utilizando o seguinte algoritmo: "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanomaterial*". Ao utilizar essa combinação de palavras-chaves e operadores, buscou-se encontrar trabalhos que apresentassem todas essas palavras da forma exata como escritas, exceto no caso da utilização do caracter "*", que permite encontrar trabalhos com a presença de palavras que tenham determinado radical como construtor da palavra. A pesquisa relata 44 publicações, um valor h-index de 15 e uma média de citações por item de 22,48 ao utilizar tais combinações. Embora a pesquisa tenha utilizado a palavra "Nanomaterial*" como parte desta, esta impede o encontro de outras palavras distintas que também referem-se ao meio nanoscópico, acarretando em resultados menos precisos. Então, a alteração dos termos é baseada na pesquisa de (TORRES-MENDIETA, 2016) utilizando o mesmo protocolo, mas diferindo no período de pesquisa (1990-2016) e nas palavras-chaves, "laser nanoparticles". Ao analisar de forma otimizada os resumos dos 10 resultados mais relevantes desta pesquisa, (TORRES-MENDIETA, 2016) encontrou que as palavras utilizadas para descrever este tipo de sistema são: *nanoparticle, nanocrystal, nanowire, nanotub, nanofibre, nanosphere, nanorod, nanodot, quantum dot e quantum wire*. As palavras encontradas convergem com parte do vocabulário que corresponde a este universo, e que parte deste pode ser encontrado na Tabela 1.1. Então, uma nova pesquisa foi realizada utilizando o seguinte algoritmo: "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "quantum wire*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "quantum dot*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanodot*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanorod*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanofibre*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanotub*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanowire*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanocrystal*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanosystem*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanomaterial*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanoparticle*"OR "Femtosecond"AND "Pulsed"AND "Laser*"AND "Nanocomposite*". Depois da pesquisa, o número de publicações atingiu um valor de 570, valor acima daquele correspondente a pesquisa anterior com valores de índice-h de 61 e média de citação por item de 23,48.

A plataforma online permite realizar uma distribuição das publicações em relação aos seus países. Ao observar o mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por país na Figura 1.7 e a Tabela 1.4, permite-se afirmar que a China e os EUA são os países com maior concentração de produção e, portanto, participação nesta área, cerca de 20 % de 570 cada um, revelando uma participação desigual dos

países neste campo de pesquisa. A Tabela 1.4 revela, também, que existe um número limitado de países no mundo que possuem grupos de pesquisas trabalhando de forma significativa com laser pulsado em femtosegundo em nanossistemas, e que o Brasil apresenta uma presença, mas tímida em relação aos países das posições iniciais do ranking. Esses resultados revelam um potencial enorme de pesquisa nesta área, tanto no Brasil, quanto no mundo, mostrando a possibilidade de inovação e a necessidade de pesquisa neste tema. É importante notar que a soma das porcentagens relativas a cada país ultrapassa o 100%, possivelmente devido à parcerias entre os países, acarretando a participação de mais de um país em uma mesma publicação.

FIGURA 1.7 – Mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por país considerando os 10 países com maiores publicações



Fonte: Próprio autor.

TABELA 1.4 – Quantidade de registro de publicações e sua porcentagem por país

Países/Regiões	Registros	% de 570
EUA	115	20,175
CHINA	102	17,895
ALEMANHA	61	10,702
JAPÃO	59	10,351
FRANÇA	56	9,825
ITÁLIA	52	9,123
ESPANHA	34	5,965
RÚSSIA	27	4,737
INGLATERRA	25	4,386
ÍNDIA	24	4,211
CORÉIA DO SUL	18	3,158
CANADÁ	17	2,982
AUSTRÁLIA	12	2,105
BÉLGICA	12	2,105
MALÁSIA	12	2,105
TAIWAN	10	1,754
GRÉCIA	9	1,579
BRASIL	8	1,404
BULGÁRIA	8	1,404
ESCÓCIA	7	1,228
SINGAPURA	7	1,228
SUÍÇA	7	1,228
ARGENTINA	5	0,877
MÉXICO	5	0,877
ARABIA SAUDITA	5	0,877
31 Países/Regiões valor(es) além das opções de exibição.		

Continua na próxima página

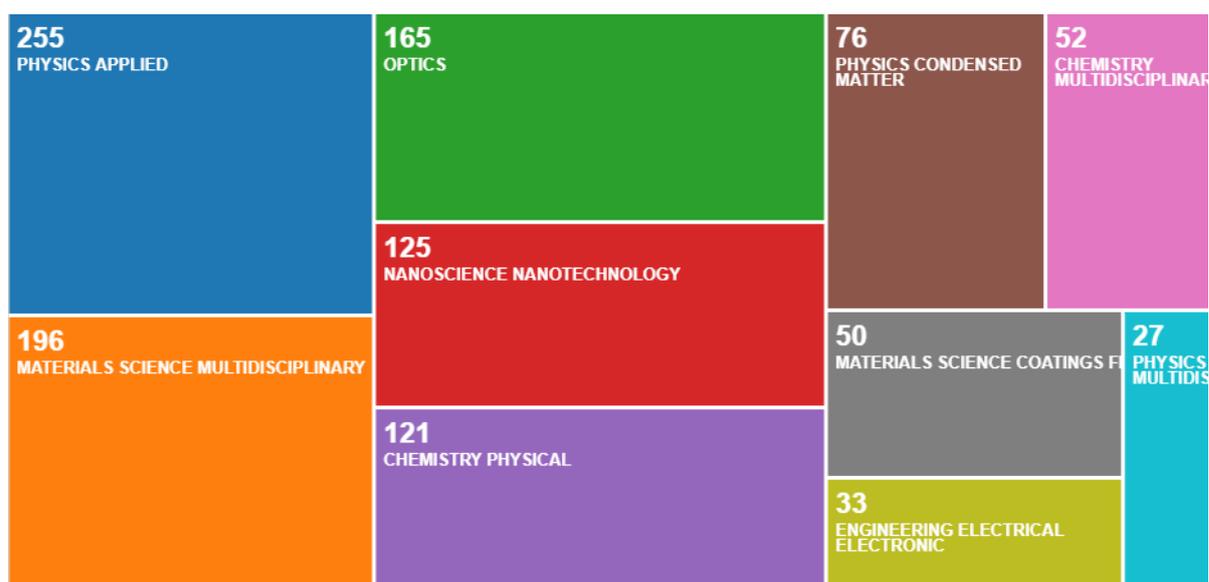
TABELA 1.4 – Continuação da Página anterior

Países/Regiões	Registros	% de 570
0 registros (0,000%) não contém dados no campo analisado.		

Fonte: Próprio autor.

Além dos resultados anteriores, a plataforma online permite realizar uma análise da distribuição das publicações em relação a revistas científicas em que estas foram depositadas. Ao observar o mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por revista científica na Figura 1.8 e a Tabela 1.5, permite-se afirmar que as publicações, em sua maioria, são depositadas em periódicos relacionados à áreas como a física, a química e a ciência dos materiais. Um outro aspecto importante é observado em relação ao depósito de pesquisas em revistas na área de ecotoxicologia ou qualquer outra área de cunho ambiental, a Tabela 1.5 mostra que nenhum dos artigos foram publicados neste tipo de revista, evidenciando que o foco dos estudos não estão ou não estiveram relacionados com algum tema explícito da área ambiental. Este resultado é uma evidência de que, as pesquisas relacionadas a área de intersecção entre nanociência e nanotecnologia e a utilização de laser pulsado em femtosegundos estão avançando de forma muito mais acelerada sem considerar o fator ambiental, existindo a necessidade de um alerta em relação às questões ambientais em torno da produção de novos nanomateriais por este método e a necessidade de novas pesquisas neste âmbito.

FIGURA 1.8 – Mapa de árvore da quantidade de registro de publicações por revista científica



Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 1.5 – Quantidade de registro de publicações e sua porcentagem por revista científica

Categorias do Web of Science	Registros	% de 570
PHYSICS APPLIED	255	44,737
MATERIALS SCIENCE MULTIDISCIPLINARY	196	34,386
OPTICS	165	28,947
NANOSCIENCE NANOTECHNOLOGY	125	21,930
CHEMISTRY PHYSICAL	121	21,228
PHYSICS CONDENSED MATTER	76	13,333
CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	52	9,123
MATERIALS SCIENCE COATINGS FILMS	50	8,772
ENGINEERING ELECTRICAL ELECTRONIC	33	5,789
PHYSICS MULTIDISCIPLINARY	27	4,737
PHYSICS ATOMIC MOLECULAR CHEMICAL	25	4,386
ENGINEERING BIOMEDICAL	14	2,456
MULTIDISCIPLINARY SCIENCES	13	2,281
BIOPHYSICS	9	1,579
ENGINEERING MANUFACTURING	8	1,404
INSTRUMENTS INSTRUMENTATION	7	1,228
MATERIALS SCIENCE CERAMICS	7	1,228
BIOCHEMICAL RESEARCH METHODS	6	1,053
ENGINEERING MECHANICAL	6	1,053
METALLURGY METALLURGICAL ENGINEERING	6	1,053
TELECOMMUNICATIONS	6	1,053
QUANTUM SCIENCE TECHNOLOGY	5	0,877
BIOCHEMISTRY MOLECULAR BIOLOGY	4	0,702

Continua na próxima página

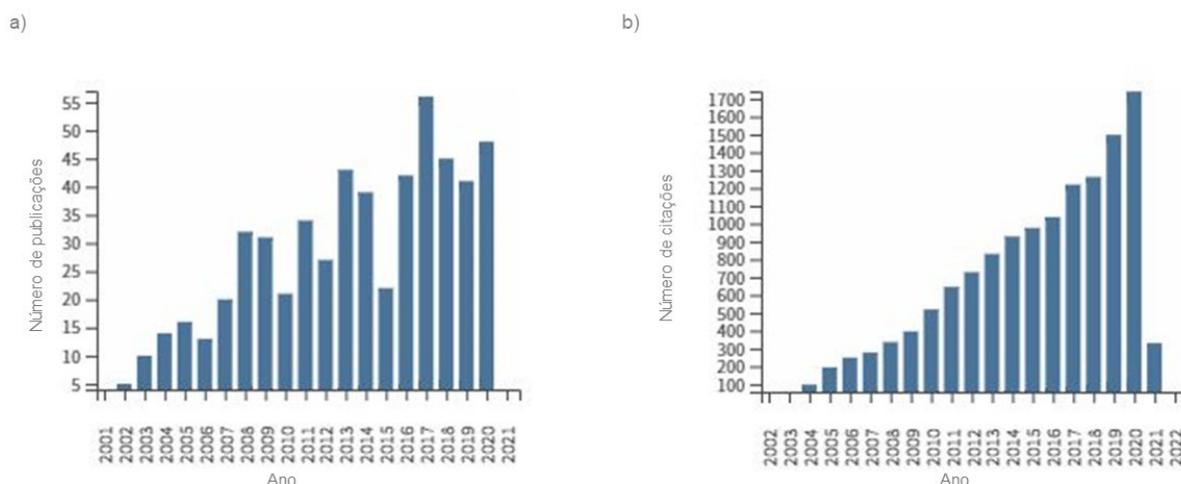
TABELA 1.5 – Continuação da Página anterior

Categorias do Web of Science	Registros	% de 570
BIOTECHNOLOGY APPLIED MICROBIOLOGY	4	0,702
CHEMISTRY ANALYTICAL	4	0,702
42 Categorias do Web of Science valor(es) além das opções de exibição.		
0 registros (0,000%) não contém dados no campo analisado.		

Fonte: Próprio autor.

A necessidade e originalidade de pesquisas abordadas no tema deste projeto se evidencia ainda mais ao se analisar o perfil dos gráficos relativos a variação do número de publicações e do número de citações por ano. Nota-se um comportamento crescente tanto no número de publicações por ano, quanto no número de citações por ano.

FIGURA 1.9 – Variação do número de publicações por ano no item a) e variação do número de citações por ano no item b)



Fonte: Próprio autor (2023).

Além disso, embora existam trabalhos no grupo e na literatura em relação aos materiais AgVO_3 e $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$, não houve publicações no grupo a respeito do Ag_3VO_4 e não há na literatura pesquisas relacionadas ao processo de síntese deste material via método hidrotermal assistido por micro-ondas e variando o tempo de síntese por este método. A obtenção do composto, a partir do próprio Ag_3VO_4 sintetizado via método hidrotermal assistido por micro-ondas, por meio do laser pulsado em femtosegundo também não é encontrada na literatura. Esta perspectiva pode ser obtida ao realizar

pesquisas utilizando os algoritmos abaixo no *Science Citation Index* (1945-2020) da base *Web of Science* na seção de tópicos:

1) "silver orthovanadate*"AND "microwave*"OR "Ag3VO4*"AND "microwave*" - Resultado: 4.

2) "silver orthovanadate*"AND "femtosecond*"OR "Ag3VO4*"AND "femtosecond*" - Resultado: 1.

É notável que ambas as pesquisas revelam escassez de trabalhos envolvendo esses temas, mesmo utilizando palavras-chaves gerais, como "*microwave*" e "*femtosecond*", e que os resultados obtidos destes trabalhos diferem da pesquisa proposta por este trabalho.

Para obter uma perspectiva da situação a nível mundial em relação as pesquisas em torno do tema de nanosistemas e macrófitas aquáticas, uma pesquisa utilizando os seguintes algoritmos no *Science Citation Index* (1945-2020) da base *Web of Science* foi realizada na seção de tópicos:

1) "Aquatic Macrophyte*"AND "quantum wire*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "quantum dot*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanodot*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanorod*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanofibre*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanotub*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanowire*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanocrystal*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanosystem*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanomaterial*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanoparticle*"OR "Aquatic Macrophyte*"AND "Nanocomposite*";

2) "*Ricciocarpus natans*"AND "quantum wire*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "quantum dot*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanodot*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanorod*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanofibre*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanotub*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanowire*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanocrystal*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanosystem*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanomaterial*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanoparticle*"OR "*Ricciocarpus natans*"AND "Nanocomposite*".

Ao utilizar o primeiro algoritmo, o sistema aponta 24 resultados em todo o período disponível para a pesquisa até 2020. Este resultado é significativo, pois revela a necessidade de pesquisas em uma área pouco explorada. No mesmo sentido, a escassez de trabalhos é um sinal de alerta em relação ao desconhecimento dos efeitos reais provocados por estes sistemas em todo o ambiente aquático. Somando a isto, o segundo algoritmo revela, também, a importância desta pesquisa em torno do trabalho com a macrófita aquática *Ricciocarpus natans*, visto que o resultado da pesquisa não entrega nenhum resultado à seu respeito com os nanosistemas.

Em razão da deficiência de estudos científicos com essas partículas (nanocompósito) em macrófitas aquáticas *Ricciocarpus natans*, e por esta ser um organismo de fácil manipulação em estudos ecotoxicológicos, esse estudo foca, também, em experimentos laboratoriais de ecotoxicidade nestes indivíduos. Certamente, a pesquisa relacionada a ecotoxicologia de compósito formado é um estudo inédito também no nosso grupo, permitindo agregar conhecimentos relacionados a área de ecotoxicologia.

Ao realizar uma pesquisa distinta, mas com os seguintes algoritmos: "semiconductor*"AND "Aquatic macrophyte*", "semiconductor*"AND "*Ricciocarpus natans**"e "semiconductor*"AND "macrophyte*", a literatura apresenta apenas 2 resultados para o último algoritmo sobre a atuação de semicondutores na ação de senescência da planta, por isso não se sabe se o mecanismo está associado com a produção de espécies reativas, com a liberação de íons no solvente, ou com fenômenos físicos, como por exemplo, a vedação dos sistemas respiratórios da planta com as nanopartículas, ou outros não mencionados aqui, revelando, mais uma vez, a importância deste tipo de pesquisa para a comunidade.

Diante da problemática acima, é óbvia a necessidade de políticas públicas para o desenvolvimento de soluções alternativas daquelas presentes no cenário atual. Dentre estas, o investimento em pesquisas científicas tem um papel fundamental para a avaliação do risco de toxicidade, por exemplo, de novos nanomateriais no ser humano e no meio ambiente, de forma que se torne, possivelmente, uma questão de saúde pública. Para isto, é importante que pesquisas e avaliações como esta sejam fomentadas pelos órgãos responsáveis pela pesquisa no país. Empresas já se utilizam da tecnologia de formação destes nanocompósitos (BARROS, 2020; CASTELLÓNPLAZA, 2020; CCET, 2020; CDMF, 2020), e não se há conhecimento se estas possuem políticas específicas para coleta e tratamento dos produtos/resíduos a base destes materiais, evidenciando um problema que é uma realidade já vivenciada.

Da vasta gama de materiais, o $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ é um material que foi estudado, e que apresenta propriedades promissoras, como por exemplo a atividade bactericida dos materiais pertencentes a sua mesma classe, e que não foram amplamente estudadas. Por isso, pretendeu-se estudar as mudanças estruturais e morfológicas relativas ao compósito formado a partir deste material, por meio da sua exposição à laser pulsado em femtosegundo. Contudo, considerando a escassez de estudo ecotoxicológico, uma avaliação do seu efeito toxicológico foi realizada para que haja um maior conhecimento sobre seus efeitos no âmbito ambiental e que tenha, portanto, um adequado manuseio, desde o início de sua síntese até a etapa de reciclagem/descarte, e a contribuição para que políticas públicas melhores sejam adotadas. Desta forma, buscou-se mudar a estrutura do material, por meio das rotas de síntese mencionadas e avaliar tanto sua estrutura, por meio de caracterizações, quanto o seu efeito tóxico no ambiente aquático por intermédio da macrófita aquática flutuante *Ricciocarpus natans*.

2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Como é possível notar, a literatura reporta inúmeras técnicas de produção de nanomateriais, e diante das abordagens e dos diversos métodos apresentados, este trabalho se concentrou na utilização dos métodos hidrotermal assistido por micro-ondas e de irradiação de *laser* femtosegundo pulsado para sintetizar o compósito desejado.

2.1 MÉTODO DE IRRADIAÇÃO POR LASER PULSADO EM FEMTOSEGUNDO

Ao se analisar o decorrer da história humana, nota-se que há uma evolução na qualidade de vida a medida que novas formas de energia foram dominadas (STEEN; MAZUMDER, 2010). Desde a década de 60, quando houve o descobrimento do *lasers* (STEEN; MAZUMDER, 2010), a energia ótica tornou-se disponível para promover o desenvolvimento científico e, conseqüentemente, o tecnológico. Desta forma, grandes expectativas em torno destes desenvolvimentos foram criadas. Das mais diversas aplicações de um *lasers*, podem-se citar em medidas de comprimento, detecção de poluição, fontes de energia luminosa, medicina, fontes de calor, fusão atômica, separação de isótopos, comunicações, técnicas analíticas, técnicas de produção de novos materiais, processamento e caracterização de materiais (STEEN; MAZUMDER, 2010; ZÍLIO, 2009).

A palavra *laser* é uma redução literal dos intitulativos *light amplification by stimulated emission of radiation* baseados nas letras iniciais de cada um dos componentes do intitutivo, e sua tradução ao português corresponde a "amplificação da luz pela emissão estimulada da radiação"(YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). O *laser*, assim como uma lâmpada, é uma fonte de luz, embora apresente características distintas em relação à esta última (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009), as quais devem ser mencionadas a seguir.

Ao considerar um sistema hipotético com alguns átomos semelhantes, supõem-se que estes sejam irradiados, de forma que cada átomo absorva um único fóton correspondente a uma transição eletrônica (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Ao absorver o fóton, o elétron em seu estado fundamental será excitado para um nível energético superior, que corresponde a energia fornecida pelo fóton, tal diferença de energia entre os níveis é fornecida pela relação de Einstein, dada pela Equação 2.1, onde h é a contante de Planck (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Após um determinado tempo, na ordem de alguns nanossegundos, o elétron retornará ao seu estado fundamental, emitindo o fóton com a mesma frequência do fóton que absorveu (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Ao observar as emissões do sistema, estas serão em direções aleatórias e fora de fase, tal tipo é conhecida como emissão

espontânea (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Estas emissões correspondem a radiação fornecida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, e ocorrem sem intervenção externa (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Contudo, se durante a etapa em que os átomos estiverem excitados incidirem um fóton para cada um deles, a interação entre os átomos excitados e os fótons, provocada por uma interferência externa, induz a emissão de fótons por estas espécies excitadas, de forma que os fótons emitidos possuirão a mesma direção, frequência, fase e polarização de fóton incidente (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). O termo "amplificação" é oriundo do fato que na etapa inicial que envolve o processo de emissão estimulada se possui um número de fótons equivalentes às espécies excitadas, e no final do processo o dobro de fótons é observado para o sistema em questão (YOUNG; FREEDMAN, 2016). Esse tipo de emissão é conhecida como emissão estimulada (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). A consideração de átomos compostos de níveis de energia discretos é uma descrição não-clássica, evidenciando a natureza quântica do *lasers* e a sua necessidade para a explicação dos processos que o compõe (ZÍLIO, 2009).

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

Ao se considerar um sistema que envolva a excitação de elétrons para níveis energéticos de forma que a diferença de energia entre os níveis corresponda a região do visível, cerca de 2 eV, sob condições normais de equilíbrio termodinâmico, por exemplo, os átomos ou moléculas de um sistema estarão em sua grande maioria no estado fundamental, mesmo sob temperaturas elevadas (3000 K) para gases que possuem tal diferença de energia, segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann, que fornece o número de átomos em um determinado estado com uma energia específica sob equilíbrio termodinâmico (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Isso significa que os poucos átomos excitados podem emitir radiação de forma espontânea, mas a mesma, provavelmente, será reabsorvida por átomos não-excitados ao seu redor, ao invés de provocar uma emissão estimulada (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Neste caso, o processo para provocar a emissão de um fóton será pouco significativo em relação a emissão espontânea (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Por isso, é necessário apelar para uma outra estratégia. Tal estratégia consiste em criar o que se denomina inversão de população, situação na qual a população de átomos excitados é maior que a população de espécies não excitadas, de forma que, para se obter a ação *laser*, ao menos um nível energeticamente superior ao nível de energia mais baixo esteja mais populado (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Neste caso, o fóton emitido por emissão espontânea possui uma probabilidade grande de induzir a emissão de fótons em outros átomos excitados, provocando um efeito cascata, o que produz a amplificação da luz em um sistema dominado pela emissão estimulada (ação *laser*), ao invés da emissão espontânea (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009).

Adicionalmente, é necessário que os materiais possuam estados metaestáveis, que possuem tempo de vida na ordem de microssegundos a milissegundos para produzir emissão estimulada o suficiente para ação *lasers* (ZÍLIO, 2009).

Por meio da estratégia mencionada acima, é possível emitir feixes de luz com coerência espacial muito maior do que a radiação de uma fonte natural, com elevada intensidade, colimados (raios paralelos) e altamente monocromáticos (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). A inversão de população pode ser obtida, comumente, por meio de energia elétrica ou radiação eletromagnética aplicada em um meio ativo, como a mistura de gases, como o He e Ne, e a utilização de semicondutores, que apresentam um sistema multinível (YOUNG; FREEDMAN, 2016; ZÍLIO, 2009). Além do meio ativo, basicamente, o *laser* tradicional necessita de componentes que permitam a amplificação da radiação oriunda do meio ativo para a geração dos feixes, este papel é realizado por um par de espelhos paralelos altamente refletivos, de forma que um deles apresente algum grau de transmissão (TORRES-MENDIETA, 2016). Outro componente básico é o sistema de bombeamento, que permite que o meio ativo obtenha a energia necessária para o processo ocorrer (TORRES-MENDIETA, 2016).

A cavidade óptica é responsável, na prática, pela potencialização dos feixes eletromagnéticos e seu isolamento em determinadas regiões do espaço, assim como possui a capacidade de apurar as frequências da radiação que possam ressoar e ser emitidas pelo *lasers*; tais frequências de ressonância podem ser obtidas com a cavidade na sua forma passiva, ou seja, sem a presença de um meio ativo (ZÍLIO, 2009). Por isso, o espectro de saída do *lasers* é uma resultante que dependerá das frequências ressonantes fornecidas pela cavidade óptica e da distribuição espectral do meio ativo - que pode apresentar alargamento homogêneo (perfil Lorentziano) ou não homogêneo (perfil Gaussiano) (ZÍLIO, 2009).

Ao se considerar as possibilidades de desenvolvimento de *lasers* para o espectro eletromagnético como um todo, os princípios básicos que permitem a condução de um *lasers* se empregam a quase todo o espectro (ZÍLIO, 2009). Dentro do espectro eletromagnético, há a capacidade de se operar *lasers* que emitem radiação desde o infravermelho até o ultravioleta, mas, há, também, a possibilidade de emissão estimulada na região de micro-ondas, e busca-se, atualmente, desenvolvimentos que produzam no comprimento de onda equivalente ao raios X (ZÍLIO, 2009).

Os *lasers* podem ser classificados quanto a forma como a radiação é emitida, o que fornece dois grupos, o *laser* de onda contínua e o *laser* pulsado (ASSUNÇÃO; WILLIAMS, 2013), este último será objeto de uso deste trabalho.

Os pulsos de *lasers* são capazes de serem focados para formar *spots* que podem alcançar áreas abaixo de $1 \mu\text{m}^2$, devido a alta coerência espacial destes raios, que, conjuntamente com a duração de um pulso curto permite o alcance de intensidades muito elevadas (PASCHOTTA, 2008). Estes pulsos, ainda, podem ser produzidos na forma de trens destes, em que cada pulso pode apresentar comprimento

temporal na região do femtosegundo (PASCHOTTA, 2008; TORRES-MENDIETA, 2016) a partir do regime de modos travados (*mode-locking*), o que permite a origem do *laser* pulsado em femtosegundo, em que se produz pulsos ultracurtos, que possui duração menor do que 10 ps (JIANG; TSAI, 2006; PASCHOTTA, 2008; ZÍLIO, 2009). Estes trens de pulso podem alcançar, na escala temporal, duração na ordem de picosegundos ou nanosegundos (PASCHOTTA, 2008). No que tange ao regime de modos travados, este regime consiste, basicamente, em impor ao sistema que as fases presentes neste sejam correlacionadas e iguais a uma constante com mesmo valor para cada modo existente, e, além disso, permite produzir pulsos com taxa de repetição entre 10 MHz e 100 GHz e, geralmente, com energia menor que 1 μ J. (PASCHOTTA, 2008).

Ao interagir ondas eletromagnéticas com a matéria, a ótica fornece que as propriedades da matéria podem não ser dependentes da intensidade da luz fornecida, quando fontes de baixa intensidade são utilizadas, como as lâmpadas e o Sol, o que remete ao regime da ótica linear; e que as propriedades da matéria podem estar sujeitas a dependência da intensidade, quando fontes intensas de luz são utilizadas, fazendo com que termos de ordens superiores se tornem significativos e descrevam efeitos não-lineares; estes termos são observados ao expandir polinomialmente a polarização macroscópica de um meio sob interação de um campo elétrico (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014), como mostrado na equação abaixo.

$$\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 + \dots \quad (2.2)$$

Onde: \vec{P} é a polarização, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, \vec{E} é o vetor campo elétrico e $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... as suscetibilidades elétricas de ordem 1, 2, 3,...

O *laser* pulsado em femtosegundo é um tipo de *laser* que opera com pulsos extremamente curtos (10^{-15} s) (STEEN; MAZUMDER, 2010). A duração do pulso emitido pelo *laser* possui relação clássica com a largura espectral, de modo que esta possui conexões com o princípio de incerteza em relação ao tempo e a energia oriundo da mecânica quântica; tal relação clássica para um pulso na forma gaussiana é apresentada na Equação 2.3, onde t é o tempo e ω é a frequência angular (RULLIERE, 2004).

$$\Delta t \Delta \omega \geq 1/2 \quad (2.3)$$

O sistema tratado nesta seção do texto compreende processos de interação que possuem duração inferior ao período de vibrações térmicas de moléculas (ordem de dezenas de picossegundos 10^{-12} s) (BORN et al., 1999). Neste sentido, é importante se ter a dimensão do valor mínimo ou a faixa de valores de alguma grandeza que indique a possível presença destes fenômenos não lineares. Dentre as grandezas

possíveis, a intensidade aparenta ser uma grandeza adequada, e que apresenta uma relação com a amplitude do campo elétrico, dada pela equação fornecida por (BORN et al., 1999) e que é apresentada na Equação 2.4.

$$E = 27,45 \cdot \sqrt{\frac{I}{n_0}} \quad (2.4)$$

Onde: E (V/cm) é a amplitude do campo elétrico, I (W/cm²) é a intensidade fornecida pelo *laser* e n₀ o índice de refração do meio.

Os processos que envolvem a geração de fenômenos não lineares e que, inclusive, ocorrem abaixo da intensidade limiar de ignição de plasma acontecem para radiações de *laser* de alta potência que produzem intensidades de campo elétrico na ordem de 10⁶-10⁷ V/cm, o que permite causar transformações nas propriedades dos materiais devido a tais fenômenos (STAFE et al., 2014). Um campo elétrico na ordem de 10⁶ V/cm corresponde a intensidades na ordem de GW/cm², o que significa que termos da expansão de polarização de ordem superiores começam a se tornar relevantes (BORN et al., 1999) e que, de acordo com (STAFE et al., 2014), fenômenos não lineares de geração de harmônicos de baixa ordem começam a aparecer em intensidades na faixa de 10⁹-10¹² W/cm².

Dos fenômenos presentes em regimes não-lineares podem ser destacados os seguintes, e que são representados na Figura 2.1:

1. Geração de segundo harmônico (efeito não-linear de segunda ordem): Basicamente, ao irradiar uma amostra adequada, os fótons incidentes com uma determinada frequência angular ω podem se recombinar para formar fótons com frequência que é equivalente ao dobro da frequência ω (RULLIERE, 2004).
2. Geração de terceiro harmônico (efeito não-linear de terceira ordem): Neste caso, é a geração de um fóton com frequência equivalente a 3ω , a partir da recombinação de 3 fótons com a mesma frequência ω (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014).
3. Absorção de dois fótons (efeito não-linear de terceira ordem): corresponde a um processo em que há a absorção simultânea de dois fótons, permitindo que o elétron saia de um estado e alcance um estado energeticamente superior tendo a mesma paridade (RULLIERE, 2004). No caso da utilização de um raio *laser*, os dois fótons devem possuir a mesma frequência angular (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014). Na equação 2.5, g e f representam os estados fundamental e final, respectivamente, de transição do elétron.

$$\omega_{gf} = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.5)$$

4. Efeito Raman estimulado (efeito não-linear de terceira ordem): Corresponde ao caso de haver uma absorção de um fóton com frequência ω_1 e a emissão estimulada de um fóton com frequência ω_2 , de modo que a diferença entre os dois fótons corresponda a diferença de níveis energéticos, (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014).

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_{fg} \quad (2.6)$$

5. Mistura paramétrica de quatro ondas (efeito não-linear de terceira ordem): tal fenômeno pode acarretar na geração de radiação com as seguintes frequências (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014):

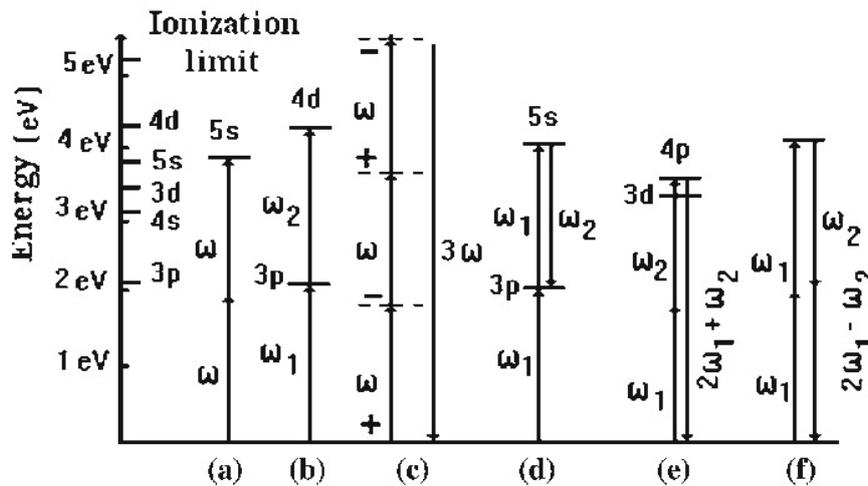
$$\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2 \quad (2.7)$$

$$\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2 \quad (2.8)$$

6. Auto-foco (efeito não-linear de terceira ordem): basicamente, este fenômeno ocorre devido a uma mudança no índice de refração do material proporcionada por irradiações de alta intensidade (RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014).
7. Fotoionização: Dois processos relativos à fotoionização podem ocorrer (MAO et al., 2004). O primeiro corresponde a absorção de múltiplos fótons simultaneamente para que seja possível a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução em casos de materiais com *band-gap* elevado, visto que um único fóton pode não possuir energia suficiente para provocar a transição intrabandas (MAO et al., 2004). Este processo é fortemente dependente da intensidade do *laser* (MAO et al., 2004). O segundo processo ocorre em casos de campo eletromagnético extremamente forte fornecido pelo *laser* (MAO et al., 2004). Esse mecanismo permite que os elétrons presentes na banda de valência possuam a capacidade de tunelar para a banda de condução, tal fenômeno ocorre em intensidade superiores à 10^{14} W/cm² para pulsos abaixo de 100 fs (MAO et al., 2004; RULLIERE, 2004; STAFE et al., 2014).
8. Absorção por portadores livres: ao atingir a banda de condução, os elétrons livres presentes nestes estados possuem a capacidade de absorção de múltiplos fótons sequencialmente, o que permite, à estes elétrons, atingir estados energéticos superiores (MAO et al., 2004).
9. Ionização avalanche/Ionização por impacto: Ao possuir a presença de elétrons na banda de condução, independentemente do processo que os leve a este estado, tais elétrons podem apresentar energia suficiente para que estes excitem outros elétrons presentes na banda de valência, o que acarreta na presença de mais elétrons livres (AMS et al., 2012; MAO et al., 2004). Os elétrons livres, ao

absorverem mais energia oriunda do *laser*, caso obtenham a energia necessária, promoverão a transição intrabandas de mais elétrons da banda de valência (MAO et al., 2004).

FIGURA 2.1 – Processos multifotônicos citados: a) absorção de 2 fótons com frequências iguais, b) absorção de 2 fótons com frequências distintas, c) geração de terceiro harmônico, d) efeito Raman estimulado, e) mistura paramétrica de quatro-ondas e geração de fótons com frequência $\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2$, f) mistura paramétrica de quatro-ondas e geração de fótons com frequência $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$.



Fonte: Imagem extraída de (STAFE et al., 2014, p. 57).

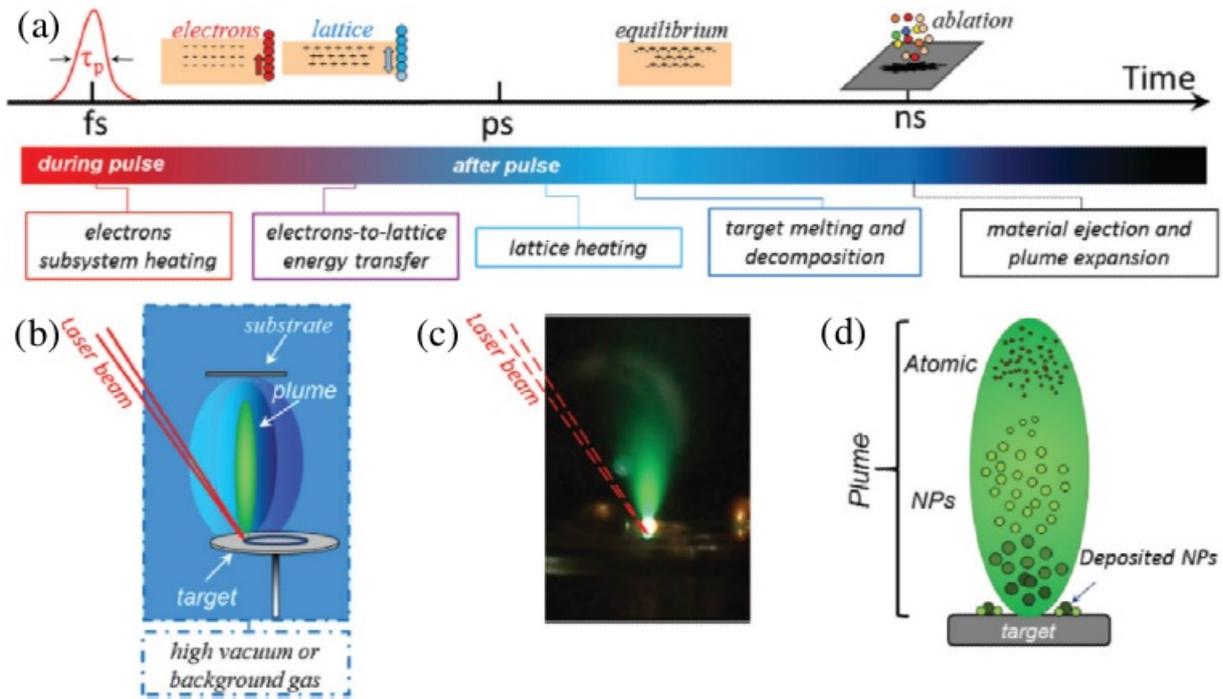
Ao alcançar a matéria, os pulsos de *laser* em femtosegundos produzidos interagirão predominantemente com os elétrons, de modo que estes absorverão a energia fornecida pelos pulsos e a conterão neste subsistema formado por estes elétrons excitados por um tempo (JIANG et al., 2018; SUNDARAM; MAZUR, 2002).

Em metais, tal região irradiada pelos pulsos entra em uma condição de não equilíbrio comparada com o resto da amostra, de modo que a interação fóton-elétron domine o processo, o que permite que os elétrons excitados nesta condição possam apresentar temperaturas e pressões extremas por meio de colisões entre os elétrons (GAMALY, 2011; JIANG et al., 2018; MIHAILESCU; CARICATO, 2017; STAFE et al., 2014). O processo que envolve o resfriamento destes elétrons possui uma duração maior que o pulso femtosegundo, o que permite ignorar o acoplamento entre a rede e os elétrons (STAFE et al., 2014). A transmissão de energia entre estes elétrons e os íons na rede acontece em uma escala de tempo na ordem de picossegundos, aproximadamente 10^{-10} - 10^{-12} s, e ocorre diante da colisão de elétrons e fonons, tal energia transferida pode ser suficientemente alta para promover a sublimação da amostra sólida ou uma transição sólido-vapor e a possível formação de plasma (RETHFELD et al., 2002; STAFE et al., 2014). Modelos teóricos de 2 temperaturas

são utilizados para descrever a transferência de energia entre a rede fria e o gás de elétrons quentes (ANISIMOV et al., 1974; ANISIMOV; LUK'YANCHUK, 2002).

No caso de *laser* com duração de pulso com cerca de 100 fs e fluência de 0,1-1 J/cm², que corresponde a uma fluência no intervalo de 10¹²-10¹³ W/cm², o processo de remoção de constituintes da superfície da amostra alvo pode ocorrer de forma significativa para materiais metálicos e semicondutores, de forma que este processo possua duração da ordem de picossegundos a nanossegundos (MIHAILESCU; CARICATO, 2017). No caso do material ser ablaçado, a parte ejetada formará uma pluma de ablação luminosa com expansão preferencialmente perpendicular a superfície do alvo, tal pluma pode ser constituída de nanopartículas, átomos neutros, íons e elétrons (MIHAILESCU; CARICATO, 2017). Nanopartículas formadas pelo processo de ablação por pulso de *laser* de aproximadamente 300 femtosegundos em um comprimento de onda de 527 nm apresentaram temperatura de cerca de 2250 K, e ao iniciar o resfriamento da superfície, observou-se uma taxa de resfriamento na ordem de 10¹³-10¹⁵ K/s, permitindo que um filme fino pudesse ser formado na superfície com morfologias distintas e dependentes dos parâmetros do pulso (AMORUSO et al., 2004; AMORUSO et al., 2007; ANOOP et al., 2014b; ANOOP et al., 2014a; PEREIRA et al., 2004; STAFE et al., 2014; VOROBYEV; GUO, 2013; ZAVESTOVSKAYA et al., 2008). Um esquema dos efeitos citados pode ser observado na Figura 2.2.

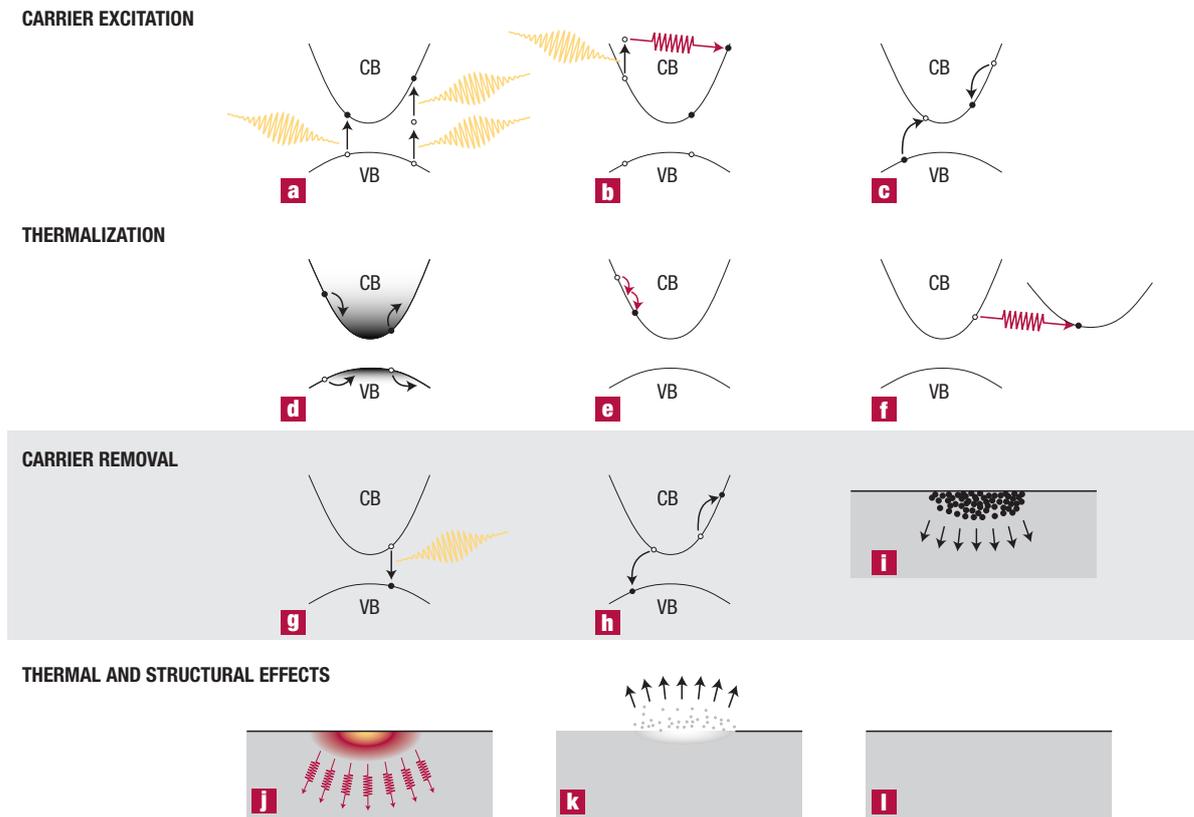
FIGURA 2.2 – Etapas e processos em ablação por *laser* pulsado femtosegundo: a) esquema das etapas ao longo do tempo do processo de ablação a *laser* pulsado femtosegundo, b) formação da pluma após o pulso de *laser* atingir a superfície da amostra metálica, c) imagem registrando a formação de uma pluma ao irradiar uma amostra de prata metálica, d) esquema que revela os constituintes comuns formados na pluma de ablação de *laser* femtosegundo



Fonte: (MIHAILESCU; CARICATO, 2017, p. 157).

No caso de semicondutores, a interação entre pulsos de *laser* femtosegundo e o material alvo pode provocar a formação de portadores livres no material, e o processo de interação pode ser explicada de acordo com os seguintes regimes abaixo, que podem apresentar etapas que ocorram simultaneamente (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Os processos de excitação e relaxamento citados nestes regimes podem ser observados na Figura 2.3.

FIGURA 2.3 – Esquema de processos envolvidos nos regimes presentes na excitação de semiconductor direto por *laser*: a) absorção multifotônica, b) absorção de portadores livres, c) ionização por impacto, d) espalhamento portador-portador, e) espalhamento portador-fônon intravale, f) espalhamento portador-fônon intervala, g) recombinação radioativa, h) recombinação Auger, i) difusão de portadores excitados, j) difusão térmica, k) ablação, l) resolidificação ou condensação. VB representa a banda de valência e CB representa a banda de condução



Fonte: (SUNDARAM; MAZUR, 2002, p. 219).

O primeiro consiste da etapa de excitação dos portadores, que consiste em provocar a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e a excitação destes portadores livres (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Dependendo da estrutura eletrônica do material e da energia do fóton incidente, a transição pode ser direta ou indireta - que necessita de assistência de fonons para conservação de momento angular, e por isso precisa de um fóton com energia superior ao *band-gap* para provocar a transição - e com absorção de um único fóton ou multifotônica para permitir a formação de portadores no material (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Estes portadores livres podem ser excitados por meio da absorção de outros fótons incidentes, o que acarreta no aumento da energia do conjunto de portadores, e pode provocar um aumento da densidade destas espécies no caso de serem excitados em níveis suficientemente elevados para permitir a ionização por impacto, o que leva aumento de portadores de carga adicionais (SUNDARAM; MAZUR, 2002).

O segundo regime é a termalização, em que dois processos de espalhamento podem ocorrer simultaneamente em metais e semicondutores: um está relacionado com espalhamento portador-portador, em que há interação eletrostática entre estes e sua interação mantém a energia total do sistema de portadores livres e o número destes constantes; o segundo espalhamento está relacionado a interação portador e fonôn, cuja interação pode provocar absorção ou emissão de fônons pelos portadores, permitindo que estes permaneçam no mesmo ou transitem para outros vales (SUNDARAM; MAZUR, 2002). A emissão de fonônos pelos portadores acarreta na conservação do número e na diminuição de energia dos portadores e, conseqüentemente, transmissão de energia para a rede e a formação de outros processos de espalhamento que envolvam fônons (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Desta forma, há uma redistribuição dos portadores na banda de valência e na banda de condução por estas interações, que possui uma duração na ordem de picosegundos até alcançar o equilíbrio térmico entre a rede e os portadores (SUNDARAM; MAZUR, 2002).

O terceiro regime, que é a remoção de portadores, está relacionado com a situação em que, comparado ao equilíbrio térmico, há um excesso de portadores livres quando a distribuição de portadores e a rede estão na mesma temperatura, que se alcança em alguns picossegundos, e então ocorrem processos que acarretam na sua diminuição, como o processo de recombinação de portadores livres com emissão de radiação (luminescência) e não emissão radioativa (recombinação Auger, e recombinação na superfície e defeitos), e difusão para fora da região de excitação (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Ao promover a recombinação Auger, os elétrons e buracos recombinados aumentam a energia de outros portadores, conservando a energia total dos portadores livres e que acarreta em um aumento médio da energia destes (SUNDARAM; MAZUR, 2002). No caso das outras duas recombinações, recombinação de superfície e em defeitos, os estados presentes na superfície e defeitos recebem o excesso de energia (SUNDARAM; MAZUR, 2002). As recombinações diminuem a quantidade de portadores livres (SUNDARAM; MAZUR, 2002).

O quarto regime trata-se dos efeitos térmicos e estruturais (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Indistingui-se a forma como o material é aquecido, seja por meio de *laser* pulsado femtosegundo ou meios convencionais, quando atinge-se o equilíbrio de temperatura e se remove os portadores em excesso. Diante de uma determinada temperatura da rede, o material pode alcançar a fusão e/ou ebulição, caso este alcance valores de temperatura suficientes para tal (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Caso se atinja a temperatura necessária para a ocorrência de transição de fase mencionada, esta transição somente ocorrerá se houver condições para que haja a nucleação do líquido e o vapor, caso contrário, a região superaquecerá (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Se ocorrer a fusão ou ebulição do material alvo, o resfriamento acarretando na ressolidificação deste pode não recuperar a estrutura anterior a transição de fase, e a duração de resfriamento de materiais que não experimentaram a transição de fase é

na ordem de microsegundos (GLEZER et al., 1995; SOLIS et al., 1994; SUNDARAM; MAZUR, 2002). Outro caso que pode ocorrer, que não é evaporação térmica, é a ablação de constituintes no material (íons, átomos, moléculas e clusters), devido a transformação da energia proveniente do pulso de radiação eletromagnética para energia cinética dos íons na rede (SUNDARAM; MAZUR, 2002).

Como já mencionado, a condução térmica pode ser negligenciada, quando considera-se escalas de tempos muito curtas, o que permite considerar, caso ocorra ablação do material alvo por irradiação de *laser* pulsado em femtosegundo, que ocorra uma transição sólido-vapor, e que a zona termicamente afetada e as microtrincas sejam bastante reduzidas, conseqüentemente a precisão em processamentos de materiais por esta técnica torna-se bastante elevada (JIANG; TSAI, 2006; STAFE et al., 2014; WANG et al., 2011).

Ao utilizar pulsos em femtosegundos, efeitos não-térmicos, oriundos de processos que envolvem a excitação eletrônica, podem provocar mudanças estruturais de forma a desorganizar o material, enquanto a rede está relativamente fria, de acordo com o modelo teórico de plasma não-térmico (BIEGELSEN et al., 1985; DOWNER; SHANK, 1986; PRESTON et al., 1987; SAETA et al., 1991; SHANK et al., 1983; SIEGAL et al., 1994; SIEGAL et al., 1995; SUNDARAM; MAZUR, 2002; VECHTEN et al., 1979a; VECHTEN et al., 1979b; WOOD; YOUNG, 1984). Como já observado, os pulsos podem provocar transições eletrônicas dentro do material, e a fotoexcitação pode formar uma grande quantidade de portadores livres, de forma que, ao se alcançar um valor de cerca de 10% de elétrons excitados que pertenciam a elétrons de valência de orbitais ligantes, tais elétrons excitados podem enfraquecer as ligações químicas da rede (SUNDARAM; MAZUR, 2002). O enfraquecimento da rede, gerado por essa quantidade de elétrons excitados, permite que a mobilidade atômica seja aumentada, desconsiderando que a energia térmica seja aumentada (SIEGAL et al., 1994; SIEGAL et al., 1995). Além disso, cálculos teóricos indicam que na condição de elevada excitação de elétrons de valência, na proporção mencionada, há a tendência de colapso do *band-gap*, de acordo com simulação de dinâmica de elétron-ion de ligação forte para o semicondutor GaAs (GRAVES; ALLEN, 1998; SILVESTRELLI et al., 1996; STAMPFLI; BENNEMANN, 1995; SUNDARAM; MAZUR, 2002). Então, de acordo com o mesmo modelo de plasma não-térmico, que trabalha com a hipótese de que há taxa de emissão lenta de fônons ao se comparar com a duração do pulso, mudanças estruturais podem ser provocadas sem a necessidade de equilíbrio térmico (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Os fenômenos e os resultados apresentados pela matéria alvo são dependentes de parâmetros do *laser*, das propriedades termo-ópticas do material alvo e do ambiente em que este sistema está inserido (STAFE et al., 2014).

Ao comparar a duração do pulso do *laser* em femtosegundo e à tempos característicos de diversos processos químicos e físicos, nota-se que o pulso tem uma duração muito mais curta, o que permite alterar a dinâmica dos elétrons (JIANG et

al., 2018; MIHAILESCU; CARICATO, 2017; WANG et al., 2012). Essa dinâmica pode ser controlada modificando o pulso no domínio temporal ou espacial, o que permite trazer novas possibilidades para as alterações estruturais na amostra alvo (WANG et al., 2012). Estes *lasers* permitem alcançar intensidades extremamente altas, o que acarreta em processos fortemente não-lineares, como a ocorrência de ionização avalanche, multi-fotônica e tunelamento, que ocorrem em intensidades na ordem de 10^{12} W/cm², 10^{13} - 10^{14} W/cm² e maior que 10^{15} W/cm² respectivamente e que permitem a geração de elétrons livres em dielétricos (JIANG et al., 2018; LEVIS et al., 2001; REZAEI et al., 2015). Então, independentemente da classe de material submetida a estes processos de ionização não-lineares, os resultados da ablação são deterministas e reproduzíveis, pois praticamente independem dos defeitos iniciais presentes nas amostra alvo (JIANG; TSAI, 2005; JIANG et al., 2018).

No caso da ablação de materiais dielétricos, que possuem *band-gap* elevado, e são transparentes ao *laser*, os elétrons podem ser excitados por fotoionização ou ionização avalanche, por exemplo (WANG et al., 2011). A absorção dos fótons pelos elétrons excitados e na banda de valência pode permitir alcançar uma densidade eletrônica crítica, que transforma o material transparente em opaco, e, juntamente, com a concentração de energia em uma camada fina em um curto período de tempo acarretam na ablação do material alvo em alguns picossegundos à alguns nanossegundos (WANG et al., 2011). Para ocorrer o processo de ablação em dielétrico é necessário a formação de elétrons livres (JIANG; TSAI, 2006).

A interação onda eletromagnética e matéria transcorre de diferentes formas. Um dos principais processos, a absorção, permite o desenvolvimento de uma série de fenômenos que possuem potencial de modificação da matéria a depender da intensidade do *laser*, tais como efeitos foto-químicos, efeitos térmicos e foto-ablação induzida por plasma (TORRES-MENDIETA, 2016). Considerando os efeitos térmicos, a energia absorvida pode ser convertida em movimento vibracional, de forma que, conseqüentemente, pode provocar alterações estruturais possíveis de serem exploradas para aplicações, como fusão de ligas, vaporização de materiais, geração de plasma, tratamento térmico de materiais (TORRES-MENDIETA, 2016) e formação de compósitos de materiais, sendo este último o caso de interesse desta pesquisa.

2.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A busca de rotas alternativas de síntese de materiais em que a energia e tempo demandados são relativamente menores é objeto de estudo constante pelos pesquisadores. O método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHAMO) tem ganhado muita evidência nos últimos anos, devido ao seu atendimento a essas características, que acarreta em uma maior economia e contribuição para o meio ambiente, em relação a outros métodos tradicionais (DUAN et al., 2015; KITCHEN et al., 2014; SCZANCOSKI,

2011). Dentro do espectro eletromagnético, esse método consiste na utilização de micro-ondas, ondas eletromagnéticas que compreendem os comprimentos de onda de 1 m à 0,1 mm, que em termos de frequência equivalem à 300 MHz e 300 GHz (KITCHEN et al., 2014; ZHU; CHEN, 2014).

Os propósitos de utilização das micro-ondas como forma de fornecer energia térmica se estendem às mais diversas áreas e aplicações. Dentre as múltiplas aplicações, podem ser citadas na área ambiental: a recuperação de óleo de plásticos, a reciclagem de pneus inutilizados, a melhora da atividade fotocatalítica, em biomassa, o processamento de resíduos médicos, a degradação de clorofluorcarbonos e a incineração de lixo; na agricultura: a esterilização do solo, a secagem de madeira e a extração e a degradação de contaminantes; na medicina: hipotermia, esterilização e corte de vasos sanguíneos; na química de micro-ondas: síntese fotoquímica, catálise heterogênea (reação de redução, etc.) e homogênea (acoplamento Suzuki, etc.), revestimento particulado, síntese hidrotermal, organização estrutural, controle de cristalinidade, secagem de produtos refratários, calcinação de cerâmicas, metalurgia do pó metálico, tratamento térmico, síntese de nanomateriais, carbonização e tratamento térmico de vidros (DEAN, 2012; GAWANDE et al., 2014; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; KITCHEN et al., 2014; KUMAR et al., 2018; MENDONÇA et al., 2019; MOHAMED et al., 2010; PEREIRA et al., 2017; ZHU; CHEN, 2014).

Além disso, a utilização de micro-ondas pode contribuir para a redução de CO₂, pode ser livre de solvente, apresenta condições de reação mais amenas, contribui para um menor gasto de energia (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014; PEREIRA et al., 2017; ZHU; CHEN, 2014), possui aquecimento local - permitindo a formação de novas estruturas, orientações e composições cristalinas monofásicas - pode acarretar em superaquecimento, *hot-spot*, e rápido aquecimento - provocando um tempo curto de síntese e calcinações, controle de evaporação, redução e impureza (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014; PEREIRA et al., 2017; ZHU; CHEN, 2014) - aquecimento externo e seletivo, estereoseletividade, efeitos não-térmicos - oriundos da interação com o campo magnético e elétrico, cujos mecanismos não são inteiramente compreendidos, mas que são de suma importância, pois permitem o alcance de altas taxas de reações e indução de reações químicas que não aconteceriam em métodos convencionais em condições similares - (PEREIRA et al., 2017; STUERGA; GAILLARD, 1996; ZHU; CHEN, 2014), alta cristalinidade, efeitos de frequência, rápidas reações catalisadas, fácil operação, automação pela combinação com tecnologia robótica, etc. (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014).

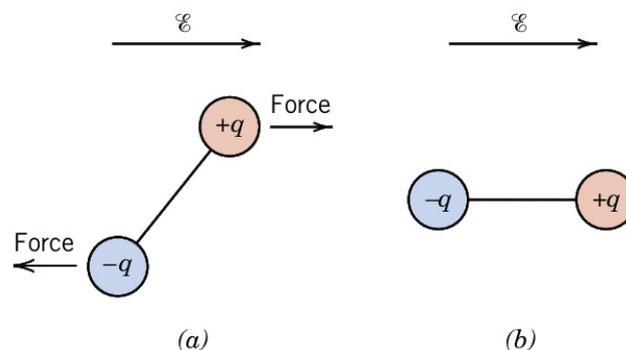
Após a apresentação das possíveis utilizações, vantagens e aplicações das micro-ondas, busca-se entender o mecanismo que suporta esses efeitos na matéria, assim como os fenômenos e parâmetros mais importantes presentes durante o processo no resto do capítulo.

As substâncias ou materiais que, de alguma forma, possuem em sua

forma de ocupar o espaço ou em sua estrutura uma separação entre cargas elétricas positivas e negativas (dipolo elétrico), apresentam uma quantidade vetorial associada, o momento de dipolo, de forma que o seu vetor existente possui origem na carga negativa e é direcionado à carga positiva (CALLISTER JR, 2006). Ao ser inserido sob a ação de um campo elétrico (grandeza vetorial), os materiais dielétricos exibem ou podem exibir um dipolo elétrico (CALLISTER JR, 2006).

Ao se deparar com uma superfície metálica, as ondas eletromagnéticas na região das micro-ondas podem refletir (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), contudo, no caso de materiais dielétricos, as interações entre as micro-ondas e estes promovem outros efeitos, como a polarização (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Ao aplicar o campo elétrico sobre um material dielétrico, este atuará aplicando uma força ou um torque sobre cada um dos dipolos presentes, de forma a orientá-los para se obter como resultado um alinhamento de acordo com o campo aplicado, assim como pode ser observado na Figura 2.4. Tal fenômeno é conhecido como polarização (CALLISTER JR, 2006).

FIGURA 2.4 – Um campo elétrico aplicando uma força sobre um dipolo elétrico em a) e o dipolo elétrico alinhado com o campo em b)



Fonte: (CALLISTER JR, 2006, p. 705).

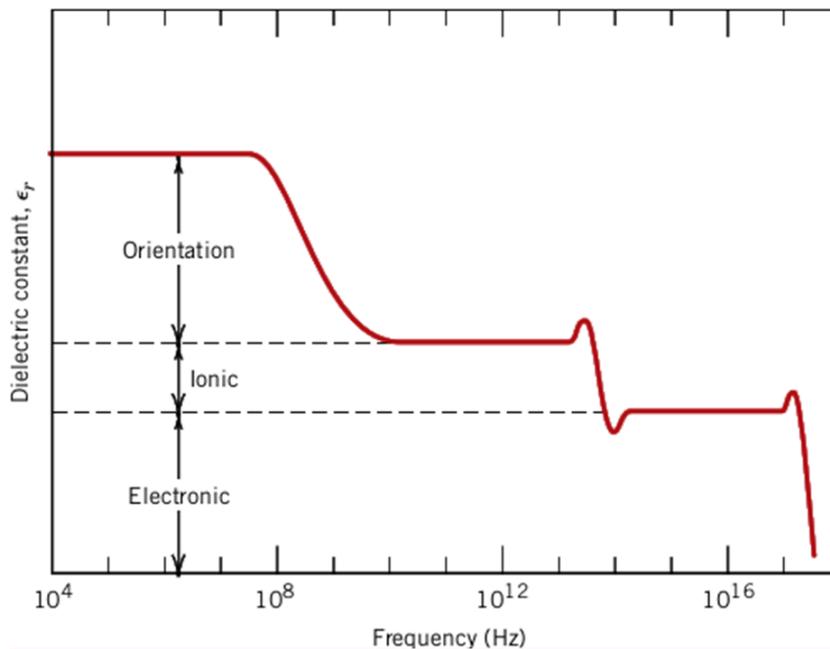
A polarização total de uma substância é a soma de todos os tipos de polarização, sendo que deve-se considerar a possibilidade da inexistência ou de valores negligenciáveis de um determinado tipo (CALLISTER JR, 2006) e, de acordo com (CALLISTER JR, 2006; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), a polarização pode ser classificada em três tipos: ao aplicar um campo elétrico, o mesmo provoca um deslocamento espacial relativo entre o centro da nuvem eletrônica, carregada negativamente, e o núcleo, carregado positivamente, em cada um dos átomos, independente de qual seja, produzindo um dipolo elétrico fraco, enquanto o campo permanecer atuando. Esta é denominada como polarização eletrônica. No caso de substâncias moleculares ou materiais iônicos, ocorre o deslocamento dos íons ou dos átomos, de modo que os íons de cargas opostas se deslocam na mesma direção, mas em sentidos opostos, aproximando os mesmos, ou ocorre o deslocamento dos diferentes núcleos atômicos

de uma molécula da sua posição original (estiramentos e flexões, por exemplo) que, em ambos os casos, provoque a formação de um momento de dipolo líquido resultando na polarização iônica/atômica. Esta apresenta momento de dipolo maior que a polarização eletrônica e diferentemente da polarização eletrônica, que requer comprimentos de ondas pequenos para ressoar, como ultravioleta e raios X, esta ressoa em comprimentos de onda na região do infravermelho. A polarização dipolar ou por orientação, encontrada em substâncias e materiais com dipolos permanentes, consiste na rotação do momento de dipolo elétrico permanente a fim de se alinhar com o campo elétrico externo aplicado e condiz com a escala de tempo em micro-ondas (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014). Quando esta polarização ocorre as vibrações térmicas atômicas tornam-se uma resistência ao alinhamento destas espécies, de modo que quanto maior a temperatura, menor a polarização (CALLISTER JR, 2006).

Assim como citado acima, a contribuição de um tipo de polarização pode ser desprezível em um material submetido a um campo elétrico oscilante com determinada frequência. No caso da utilização de micro-ondas de frequência 2.45 GHz, as polarizações eletrônica e atômica provocam contribuições insignificantes, de modo que estas não contribuem para o aquecimento, quando o dielétrico submetido a esta condição (DEAN, 2012). De acordo com (DEAN, 2012), a contribuição que será significativa e considerada para o aquecimento por micro-ondas é a polarização dipolar. Além disso, a energia fornecida pela frequência dos fótons incidentes não são suficientes para promover ligações químicas, provocando reações fotoquímicas, além de que a energia é inferior ao movimento Browniano e pode afetar somente rotações moleculares (ZHU; CHEN, 2014).

A Figura 2.5 representa o caso de uma substância ou material que possui a contribuição de três tipos de polarização para a constante dielétrica nas regiões de frequência mais baixas. É possível observar que não há variação da contribuição de polarização ao alterar a frequência de um campo elétrico oscilante em uma determinada faixa de frequências. As alterações que ocorrem se manifestam de forma abrupta e a partir de regiões de frequência em que um tipo de dipolo elétrico não mantém o seu alinhamento com o campo elétrico, cessando sua contribuição, tal frequência é conhecida como frequência de relaxação (CALLISTER JR, 2006). Ao exceder a frequência de relaxação, o tempo mínimo para reorientação não é alcançado, visto que este depende da facilidade com o que os dipolos são capazes de se realinharem (CALLISTER JR, 2006). Por isso, em frequências altas, o grau de contribuição por parte dos tipo de polarização tende a ser menor.

FIGURA 2.5 – Variação da constante dielétrica com a frequência de um campo elétrico oscilante



Fonte: (CALLISTER JR, 2006, p. 710).

Um *breakdown* dielétrico pode ocorrer nos casos de utilização de campos elétricos muito elevados em dielétricos. Nestes casos, muitas transições eletrônicas podem ocorrer no material, possibilitando o alcance da banda de condução pelos elétrons que estavam presentes na banda de valência. A enorme corrente que surge da grande quantidade de elétrons pode acarretar na fusão localizada, queima ou vaporização do material, produzindo degradações irreversíveis (CALLISTER JR, 2006). Além disso, embora a perda dielétrica para alguns materiais possa ser baixa, como para a alumina, à temperatura ambiente, pode-se alcançar valores suficientemente elevados em questões de minutos em uma cavidade de micro-ondas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a), em que a temperatura afeta diretamente as propriedades dielétricas do material. Transições eletrônicas ativadas termicamente podem ocorrer ocasionando os mesmos efeitos que o *breakdown* dielétrico (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Independente dos dois casos, os defeitos presentes na rede cristalina reduzem nitidamente a energia necessária para a formação de pares elétrons-buracos e o processo de condução, sendo este último um potencializador de conversão de energia oriunda das micro-ondas na forma de calor (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

O aquecimento de uma substância por micro-ondas sofre influência pela forma como esta está estruturada, seja no estado sólido, líquido ou gasoso. Um caso bastante importante diz respeito à água: no estado gasoso, as moléculas sofrem interação com as micro-ondas, mas, a baixa densidade molecular impede o aquecimento do sistema (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a); no estado líquido, a água possui interações relativamente fortes com outras moléculas de água formando clusters por meio

de ligações de hidrogênio, o realinhamento das moléculas de água para ficarem em fase com o campo não é alcançado (campo elétrico altera-se rapidamente), levando a formação de calor por meio do atrito com outras moléculas (DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014); no estado sólido, as moléculas ocupam sítios em estruturas regulares de longo alcance e são fortemente ligados pelas ligações de hidrogênio e o sólido não ressoa na região das micro-ondas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Ao analisar a utilização de micro-ondas para o aquecimento de determinados sistemas, deve-se salientar duas propriedades: a primeira refere-se a permissividade (ϵ), uma propriedade que está relacionada com a capacidade de polarização de um material dielétrico por um campo elétrico, e esta em razão com a permissividade no vácuo fornece a constante dielétrica, que está apresentada na Equação 2.9; a segunda, igualmente importante, refere-se a capacidade de conversão de energia oriunda do campo elétrico das ondas eletromagnéticas em calor por meio de condução e outros processos dissipativos, a perda dielétrica (CALLISTER JR, 2006; DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Embora a constante dielétrica reflita a magnitude da polarização, esta não reflete a eficiência com que a substância é aquecida (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a)

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

Onde: ϵ' = constante dielétrica (adimensional), ϵ = permissividade elétrica (F/m), ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo (F/m).

A partir da taxa de aquecimento pela facilidade de polarização é possível calcular o fator de dissipação ou tangente de perda, que expressa a diferença de fase entre a polarização do material e o campo elétrico (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; KITCHEN et al., 2014). O fator de dissipação permite avaliar a eficiência com que um solvente é aquecido (DEAN, 2012). Esta medida de reatância (resistência em um capacitor) em uma molécula pode ser definida matematicamente como revelada na Equação 2.10 (DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.10)$$

Onde: $\text{tg} \delta$ = fator de dissipação (adimensional), ϵ' = constante dielétrica (adimensional), ϵ'' = perda dielétrica (adimensional).

A Equação 2.10 permite relacionar a constante dielétrica e a perda dielétrica com fator de dissipação, de forma que quanto maior perda dielétrica e menor a constante dielétrica, maior é o fator de dissipação. A água, à temperatura ambiente, possui uma constante dielétrica relativamente alta, quando comparada com outros solventes, apresentando um valor de 77,8 (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Contudo,

a perda dielétrica apresenta um valor relativamente baixo de 9,6, evidenciando que o aquecimento da água por micro-ondas em 2,45 GHz não é efetivo (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Além disso, as propriedades dielétricas são influenciadas pela temperatura, de modo que a variação destes parâmetros têm impacto direto no fator de dissipação, tal que ao aumentar a temperatura, diminui-se a magnitude de tal fator (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Considerando que a perda dielétrica representa a capacidade de conversão de energia eletromagnética micro-ondas para térmica, esta representa um papel muito importante no entendimento dos mecanismos de aquecimento que estão sendo tratados neste texto. Este parâmetro consiste em duas contribuições fundamentais que explicam o aquecimento destes sistemas e ocorrem simultaneamente, o aquecimento dielétrico, do qual este texto vem tratando, e o aquecimento Joule (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). É válido complementar que outros fenômenos podem acarretar no aquecimento de um determinado sistema, e que estes podem variar de acordo com a composição deste. Para citar um exemplo, é válido o caso da magnetita e materiais magnéticos, tais materiais podem interagir com o campo magnético presente na onda eletromagnética, de forma que as perdas são induzidas pelas paredes do domínio e o elétron-spin (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Por isso, é um equívoco apontar o aquecimento dielétrico como sendo o único responsável pelo aquecimento de determinados sistemas.

A perda dielétrica é um fator que possui um significado físico importante para sistemas que são irradiados com micro-ondas. Contudo, para a análise da eficiência com que este sistema é aquecido, requer a necessidade de se conhecer a profundidade de penetração destas ondas eletromagnéticas. Este é um importante requisito para se projetar reatores que forneçam um aquecimento volumétrico do sistema, pois caso sejam muito largos, as micro-ondas podem não alcançar o centro da solução e comprometer o perfil de aquecimento (KITCHEN et al., 2014).

De acordo com (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a) uma estimativa da profundidade de penetração, D_p (unidades de cgs: cm), pode ser dada pela equação a seguir.

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi} \left[\frac{2}{\epsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Onde: λ = comprimento de onda da radiação (cm), $\lambda_{2,45GHz} = 12,24$ cm.

É importante salientar que a Equação 2.11 estima a profundidade de penetração a uma profundidade em que as ondas penetram o material e o fluxo de potência cai para 1/e, aproximadamente 36,8 %, em comparação com seu valor na superfície (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Como já relatado, algumas propriedades alteram-se ao variar a temperatura. Espera-se, ao observar a Equação 2.11, que a profundidade de penetração possa ser alterada com a variação deste parâmetro, visto que a constante dielétrica e a perda dielétrica compõem a equação. Para se ter uma perspectiva deste efeito, ao considerar a água pura, à 25 °C, sua capacidade de penetração é de 1,8 cm, enquanto que à 90 °C a profundidade atinge valor de 5,4 cm (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Assim, as micro-ondas não atingiriam o centro de um reator de 8 cm de diâmetro à 25 °C, mas o fariam à 90 °C. Estes valores variam de solvente para solvente (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

Ao adicionar íons na água, a profundidade de penetração é alterada, e possui forte influência de sua concentração. No caso de adicionar NaCl (0,25 M) à água pura, a profundidade de penetração alcança valores de 0,5 cm, à temperatura ambiente, e não se altera significativamente à 90 °C (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Além disso, a formação de *hotspots*, que são efeitos térmicos que surgem da não homogeneidade de irradiação das ondas eletromagnéticas e quando possui aquecimento seletivo em regiões muito concentradas, ocorrerá apenas na superfície do reator (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014). Por isso, é importante se atentar aos casos em que se procura realizar a síntese de materiais ou qualquer outro procedimento em soluções aquosas contendo íons que envolva a irradiação por micro-ondas.

Além da significância do aquecimento dielétrico para o aquecimento via micro-ondas, a perda dielétrica considera o aquecimento Joule, que ganha um papel significativo ao se analisar sistemas de soluções aquosas que possuem a presença de eletrólitos ou portadores de carga móveis, pois potencializa o efeito de produção de calor (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; KITCHEN et al., 2014). Assim como citado no caso da alumina em elevadas temperaturas, os íons presentes em solução formam uma corrente viajando em fase com o campo, que pode acarretar em elevações de temperatura muito rápidas no sistema, por meio de um aquecimento resistivo, (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; KITCHEN et al., 2014).

Um dos fenômenos que podem ocorrer durante o aquecimento por micro-ondas é o superaquecimento (DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014). Embora a temperatura de solução atinja o ponto de ebulição não necessariamente esta passará para o estado gasoso, permanecendo em um estado metaestável e que pode atingir diferenças de temperatura, em relação ao ponto de ebulição em condições convencionais à pressão atmosférica, de dezenas de graus Celsius (DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014). Uma das formas para se evitar o superaquecimento é a utilização de recipiente com imperfeições (arranhos) ou defeitos que servem como locais de nucleação ou agitação vigorosa do sistema (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; ZHU; CHEN, 2014).

Diferentemente dos métodos hidrotermais tradicionais, que provocam o aquecimento por meio da convecção e condução de calor para materiais próximos

a fonte de calor, onde as paredes do receptáculo são geralmente a parte com maior temperatura e primeiramente aquecida, o aquecimento via micro-ondas pode apenas aquecer diretamente materiais dielétricos (DEAN, 2012; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; PRADO-GONJAL et al., 2014) que, ao interagirem com a substância, pode provoca o aquecimento volumétrico simultâneo de todo o sistema (DUAN et al., 2015; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; KITCHEN et al., 2014; PRADO-GONJAL et al., 2014; SCZANCOSKI, 2011; FILHO; SERRA, 2015), reduzindo os gradientes térmicos (DEAN, 2012) e tornando o aquecimento mais homogêneo (KITCHEN et al., 2014), e assim permitindo uma produção da partículas com elevado controle de tamanho de partículas, morfologia e fase cristalina (DUAN et al., 2015; SCZANCOSKI, 2011; ZHU; CHEN, 2014); aquecimento direto (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014), em que as micro-ondas interagem diretamente com o componente e provocam um aquecimento do sistema reacional para as paredes do receptáculo; aquecimento instantâneo, em que a transferência de calor é extremamente rápida (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014) e, conseqüentemente, as reações podem ocorrer com taxas mais elevadas; aquecimento seletivo, que permite um maior controle do processo e menor gasto de energia (DEAN, 2012; KITCHEN et al., 2014), pois componentes que interagem mais fortemente com as micro-ondas possuem maior aquecimento, e o calor da água escapa primeiramente pelas paredes do reator, tal que a temperatura próxima da parede é mais baixa que o centro do reator, oposto de métodos tradicionais (KITCHEN et al., 2014; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Além disso, as micro-ondas permitem acelerar o processo tanto de nucleação, quanto de crescimento de cristais (ZHU; CHEN, 2014)

Diante do que foi apresentado, é possível verificar que os mecanismos atuantes durante o aquecimento via micro-ondas é de natureza clássica. Diferentemente do que é observado em espectroscopia de micro-ondas, em que a absorção de energia quantizada é analisada, o aquecimento em sólidos e líquidos é de natureza não quantizada e independente da frequência (KITCHEN et al., 2014).

Além do método de síntese/processamento, outro parâmetro de igual importância afeta a estrutura de um material, a sua composição. Sendo assim, a escolha da composição é um passo primordial para se atingir propriedades específicas distintas. Neste projeto, a composição objeto de estudo será o vanadato de prata Ag_3VO_4 .

3 CARACTERÍSTICAS GERAIS E ESPECÍFICAS DOS MATERIAIS AG_3VO_4 E AG^0

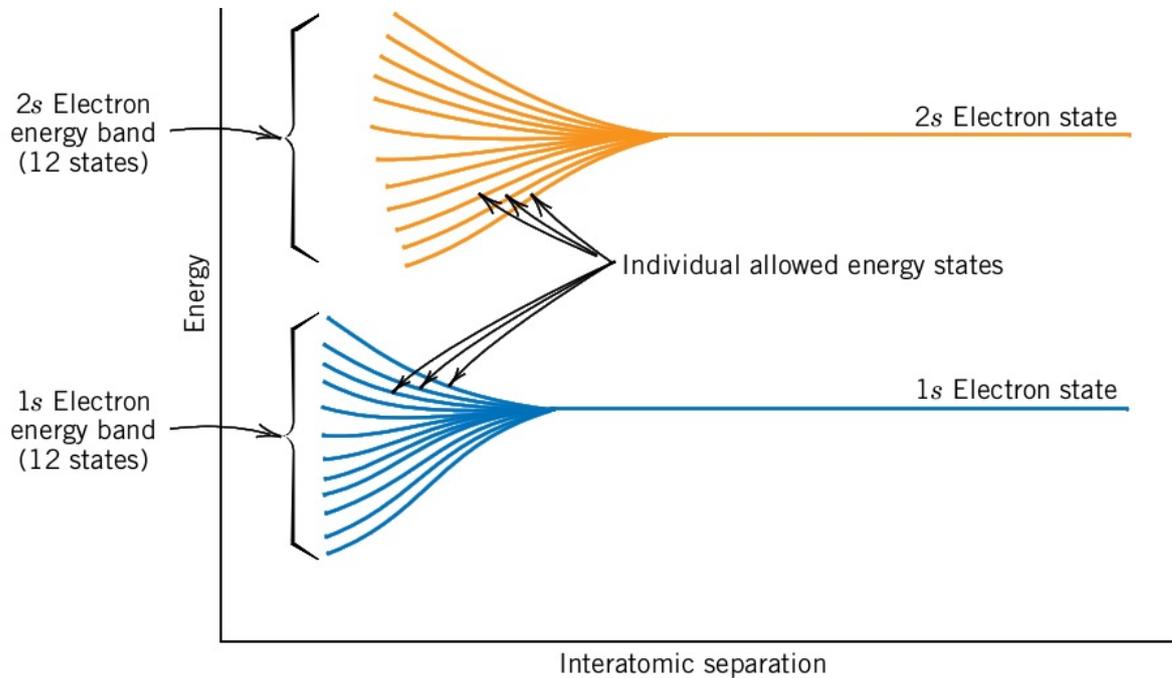
Muitos fenômenos que ocorrem da interação da onda eletromagnética e matéria estão relacionados com a estrutura eletrônicas destes materiais. Por isso, é importante entender como a estrutura eletrônica é disposta nestes materiais, tema que será abordado a seguir.

A nível atômico, a estrutura eletrônica consiste de estados ou níveis de energia discretos (ASKELAND et al., 2010; SHACKELFORD, 2014). Em um sistema multieletrônico, a combinação dos números quânticos n (principal), l (azimutal), m_l (magnético) e m_s (spin) podem fornecer informações sobre a configuração eletrônica do sistema, permitindo descrever seus estados discretos (ASKELAND et al., 2010). A distribuição eletrônica consiste na ocupação dos níveis de menor energia (ASKELAND et al., 2010).

Hipoteticamente, para formar um sólido cristalino há a necessidade de aproximação de átomos que podem ser considerados inicialmente isolados (ASKELAND et al., 2010) para que se forme ligações químicas (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010) e entender a estrutura eletrônica de sólidos. Ao se aproximar, os elétrons mais externos são os primeiros perturbados pela presença de núcleos e elétrons dos átomos adjacentes, que acarreta na alteração da estrutura eletrônica, visto que os elétrons não podem apresentar os mesmos números quânticos (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Tal alteração consiste na divisão dos estados atômicos distintos em níveis com diferença de energias muito pequenas no sólido na mesma ordem de contribuição dos átomos para o sólido (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014), como pode ser observado na Figura 3.1. A diferença entre estes níveis adjacentes é pequena o suficiente de modo que o tratamento como um contínuo torna-se válido, esta região sob este tratamento é conhecida como banda de energia eletrônica, região onde os elétrons são disponíveis (ASKELAND et al., 2010; BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Cada átomo contribuirá com seus estados eletrônicos para o sólido resultante, de modo que o número de estados finais do sólido deve conservar o número de estados contribuintes de cada átomo que forma o sólido (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Em uma banda p de um sólido formado por N átomos, por exemplo, o número de estados presentes deve corresponder a $3N$ estados oriundos de cada um destes átomos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). A distribuição eletrônica consistirá no análogo aos átomos isolados em que os elétrons ocuparão as bandas correspondentes aos níveis eletrônicos atômicos à 0 K (ASKELAND et al., 2010).

A posição relativa dos núcleos possui efeito na extensão desta divisão,

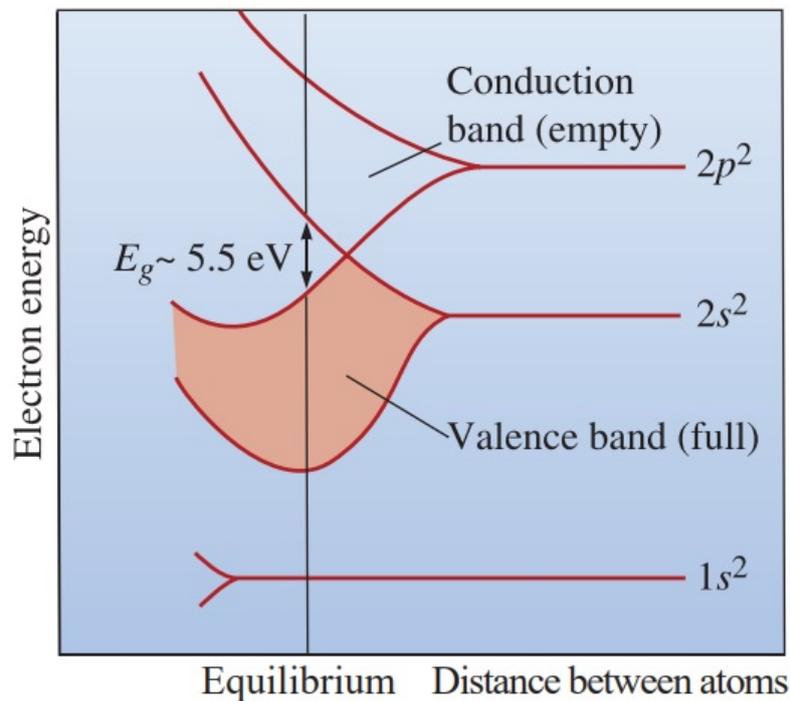
FIGURA 3.1 – Esquema representando a energia de níveis eletrônicos atômicos versus separação interatômica, considerando um agregado de 12 átomos. Após uma abordagem próxima, cada um dos estados atômicos 1s e 2s se divide para formar uma banda de energia eletrônica que consiste em 12 estados



Fonte: Imagem extraída de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010, p. 669).

como pode ser observado na Figura 3.2. Na mesma Figura é possível observar, também, que a distância interatômica de equilíbrio pode apresentar um valor que seja insuficiente para a formação de bandas em regiões mais internas e, além disso, permitir a existência de um *gap* de energia entre bandas adjacentes, como a região entre o nível eletrônico mais alto ocupado da banda de valência e a o nível eletrônico mais baixo desocupado da banda de condução, onde os elétrons não ocupam, a diferença energética entre estes níveis eletrônicos fornece o que é chamado de *band-gap* de energia (ASKELAND et al., 2010; BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996).

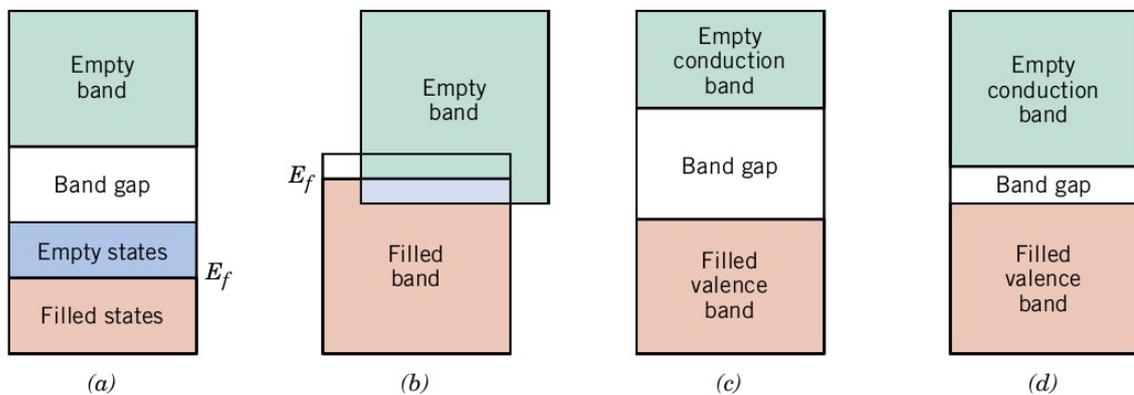
FIGURA 3.2 – Estrutura de banda eletrônica para o diamante. Note que para a distância de equilíbrio da figura, os estados eletrônicos mais internos não sofrem perturbação dos átomos adjacentes, então não há divisões



Fonte: Imagem extraída de (ASKELAND et al., 2010, p. 728).

É possível definir quatro tipos de estrutura de banda de energia em sólidos, a 0 K, sendo duas delas encontradas em materiais metálicos e as outras duas em semicondutores e isolantes. Na Figura 3.3, é possível visualizar um esquema destas estruturas. A primeira estrutura de banda é apresentada em materiais metálicos em que os átomos metálicos presentes não possuem os níveis da camada de valência completamente preenchido. Desta forma, ao formar o sólido, a banda formada não é completamente preenchida com elétrons (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). A segunda estrutura de banda consiste da sobreposição de duas bandas, uma preenchida e outra vazia, sendo que esta última é encontrada em átomos metálicos que possuem camada de valência preenchida (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Nota-se que, independentemente das duas estruturas, os materiais metálicos apresentam estruturas em que o nível eletrônico superior adjacente ao nível eletrônico ocupado mais elevado possuem energias muito próximas.

FIGURA 3.3 – Diferentes estruturas de banda eletrônica para sólidos à 0 K. As possíveis estruturas encontradas em materiais metálicos em a) e b). Estrutura eletrônica de banda de isolantes e semicondutores em c) e d) respectivamente



Fonte: Imagem extraída de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010, p. 670).

Em relação as outras duas estruturas, estas são bastante semelhantes. Basicamente, estas consistem de uma banda completamente preenchida com elétrons de valência, chamada de banda de valência, e uma banda sem a presença de elétrons, chamada de banda de condução, à 0 K (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996; SHACKELFORD, 2014). A banda de valência é separada da banda de condução pelo *band-gap* de energia, região de não acesso pelos elétrons (ASKELAND et al., 2010; BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996). Além disso, a banda de condução é energeticamente superior a banda de valência e o *band-gap* é, em magnitude, superior para isolantes em relação aos semicondutores (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996; SHACKELFORD, 2014), correspondendo a valores acima de 4,0 eV para isolantes (ASKELAND et al., 2010; BACCARO; GUTZ, 2018).

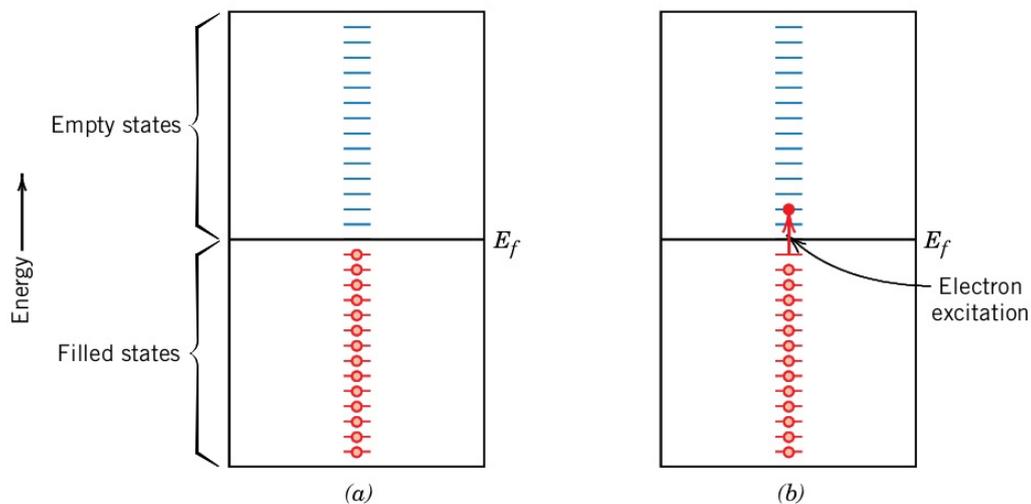
Quando trata-se de estrutura eletrônica de sólidos, existe outro conceito fundamental, a energia de Fermi, E_f , e que varia de acordo com a estrutura. Para a primeira estrutura, a energia de Fermi é definida como sendo a energia do estado preenchido mais alto à 0 K (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Para a segunda estrutura, a energia de Fermi é definida como uma região de energia acima daquela correspondente ao nível eletrônico preenchido mais elevado no estado fundamental (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Por fim, no caso das duas últimas estruturas, a energia de Fermi é definida próxima ao centro do *band-gap* de energia (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

A estrutura de banda dos sólidos é extremamente útil para explicar as propriedades elétricas e óticas dos sólidos cristalinos (ASKELAND et al., 2010). Além disso, muitos fenômenos são dependentes da quantidade de elétrons disponíveis para o processo de condução. Embora parte da condução nos materiais possa ser atrelada

aos elétrons, nem todos eles são passíveis de sofrerem ação de um campo elétrico e, conseqüentemente, serem acelerados, e, além disso, outras entidades podem contribuir para o processo de condução, tais entidades são os buracos e os íons; todas estas entidades são chamadas de portadores de carga (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996).

Nos sólidos metálicos, de forma bastante sucinta, o modelo de ligação metálica considera que a rede é formada de núcleos catiônicos e que os elétrons de valência dos átomos metálicos estão livres para se movimentarem e formarem um "gás de elétron", distribuído homogeneamente pela rede (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Considera-se que estes elétrons de valência são delocalizados, contudo não são considerados aptos ou livres para conduzir, o que, para isso, exige-se a excitação para um estado de energia disponível acima do nível de Fermi (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Considerando que a diferença entre os níveis adjacentes é significativamente baixa, uma fração relativamente alta de elétrons em materiais metálicos possuem energia suficiente para a promoção à temperatura ambiente (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

FIGURA 3.4 – Esquema de estados eletrônicos ocupados antes da excitação, em a), e depois da excitação de um elétron, em b), em materiais metálicos

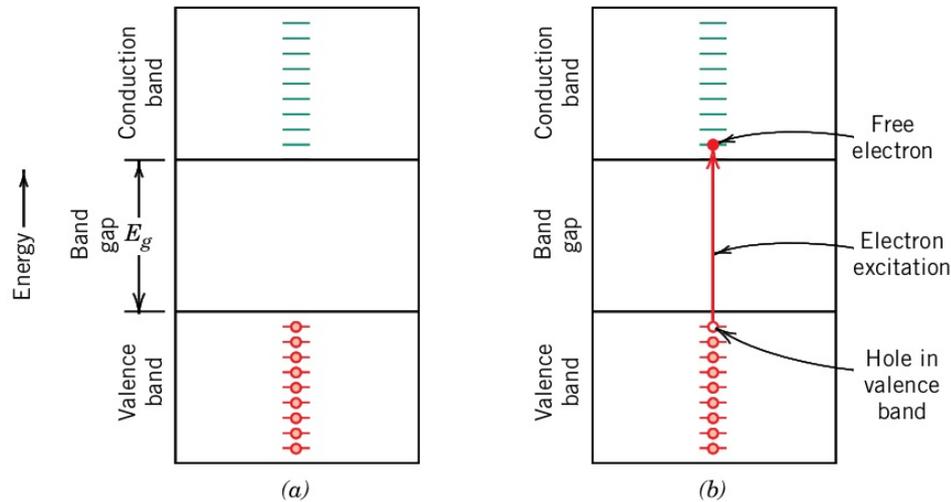


Fonte: Imagem extraída de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010, p. 671).

No caso de isolantes e semicondutores, o nível de energia desocupado mais próximo, em termos de energia encontra-se na parte mais baixa da banda de condução, fora da banda de valência e acima do nível de Fermi (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Então, para ser excitado, o elétron que está presente na banda de valência deve absorver energia com valor, de forma que, no mínimo, corresponda ao *band-gap* de energia (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Ao ser excitado para a banda de condução, este elétron se torna disponível para conduzir, como ilustrado na Figura 3.5. Além da energia térmica (KITTEL, 1996),

outras fontes podem ser utilizadas para causar a promoção do elétron, como as ondas eletromagnéticas (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

FIGURA 3.5 – Esquema de estados eletrônicos ocupados antes da excitação, em a), e depois da excitação de um elétron, em b), em materiais isolantes e semicondutores



Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010, p. 672).

De forma específica, a transição eletrônica de um semicondutor pode ocorrer de duas formas, por absorção direta ou indireta. A distinção entre uma absorção direta e uma indireta está relacionada com a coincidência entre os vetores de onda do nível mais alto da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução (BACCARO; GUTZ, 2018; KITTEL, 1996). Um material apresentará *band-gap* direto quando os vetores citados coincidirem (BACCARO; GUTZ, 2018; KITTEL, 1996). Neste caso, quando houver a absorção de um fóton com energia suficiente, ou seja, correspondente ao valor do *band-gap*, possibilita-se a transição direta entre as bandas (BACCARO; GUTZ, 2018; KITTEL, 1996), e caso o elétron excitado retorne a banda de valência, há a recombinação radioativa, cuja combinação do elétron e do buraco acarreta na formação de onda eletromagnética (ASKELAND et al., 2010). No caso do *band-gap* indireto, os vetores de onda citados não coincidirão e, então, o processo de promoção do elétron envolve a interação do elétron com um fonon (quantum de vibração da rede cristalina) para alteração de momento (BACCARO; GUTZ, 2018; KITTEL, 1996). Este último promove a emissão não-radioativa, em que calor é fornecido ao sistema pela recombinação do par elétron-buraco, ao invés da emissão de luz (ASKELAND et al., 2010).

Como mencionado, outras entidades podem contribuir para a condução, uma delas é o buraco. Independentemente da fonte de energia, ao promover uma transição eletrônica de forma que tal transição corresponda a migração de um elétron presente na banda de valência para a banda de condução ocorre a formação de uma

entidade de carga positiva de mesma magnitude do elétron na nuvem eletrônica, o buraco (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Ao aplicar um campo elétrico, esta entidade é afetada de maneira que o seu deslocamento pela rede pode ser pensado pelo movimento de outros elétrons de valência de átomos adjacentes que preenchem continuamente a ligação incompleta (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; KITTEL, 1996). Além disso, as imperfeições ou reduções de periodicidade presentes na rede cristalina provocam dificuldades de propagação do movimento do elétron como onda e do buraco, pois servem como centro de espalhamento (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010). Tal cenário acarreta na diminuição da condutividade elétrica e térmica (ASKELAND et al., 2010; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010) e, conseqüentemente, afeta qualquer fenômeno relacionado a essas duas propriedades.

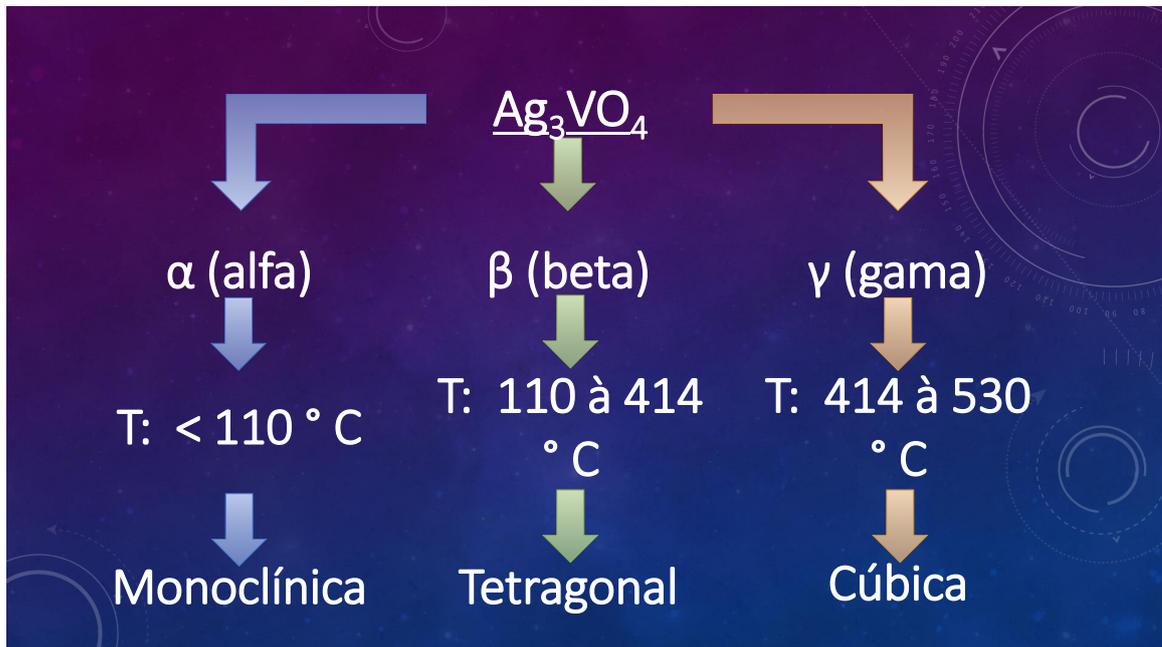
3.1 ORTOVANADATO DE PRATA

Muitos materiais possuem a capacidade de apresentar diferentes modificações cristalinas para o mesmo composto, cada uma delas é chamada de polimorfo (KINGERY et al., 1976). As transformações polimórficas podem ser classificadas considerando a velocidade com que ocorrem as alterações no material ou em relação ao tipo de alteração apresentado, sendo estas classificadas em 2 tipos: as displacivas e as reconstrutivas (KINGERY et al., 1976). As transformações displacivas estão relacionadas à mudanças na disposição dos átomos no cristal, de forma que tal mudança não provoque alteração na primeira coordenação dos átomos ou a quebra de ligações químicas (KINGERY et al., 1976). Por isso, esse tipo de transformação é rápida (KINGERY et al., 1976). Quanto as transformações reconstrutivas, estas provocam alterações estruturais mediante a quebra de ligação químicas, por isso apresentam barreira de energia e requerem mais energia e tempo para ocorrerem (KINGERY et al., 1976).

O ortovanadato de prata apresenta 3 polimorfos: a fase α (LI et al., 2017), a fase β (CLOET et al., 2012a) e a fase γ (ALBRECHT et al., 2007). Tais fases cristalinas podem ser obtidas à temperatura ambiente, com estrutura cristalina do tipo monoclinica e grupo espacial C2/c, estrutura que, segundo estudo prévio, não foi observada em sistemas AB_3X_4 (CLOET et al., 2012a); na faixa de temperatura entre 110 °C e 414 °C, com estrutura cristalina do tipo tetragonal e grupo espacial $I\bar{4}2m$; e entre 414 °C e 530 °C, assumindo uma estrutura cristalina do tipo cúbica e grupo espacial $F\bar{4}3m$, respectivamente (CLOET et al., 2012a; VALI et al., 2020). Todas estas estruturas estão representadas esquematicamente na Figura 3.6. O processo de transição de fases entre a fase α e a fase β e entre as fases β e γ ocorre de maneira a não haver quebra de ligações químicas, apenas um rearranjo na disposição dos átomos na estrutura, portanto as transições de fase mencionadas são reversíveis (CLOET et al., 2012a; VALI et al., 2020), o que de acordo com a classificação fornecida por KINGERY et al. (1976),

é possível considerar tais transformações como displacivas.

FIGURA 3.6 – Esquema das possíveis fases apresentadas pelo Ag_3VO_4

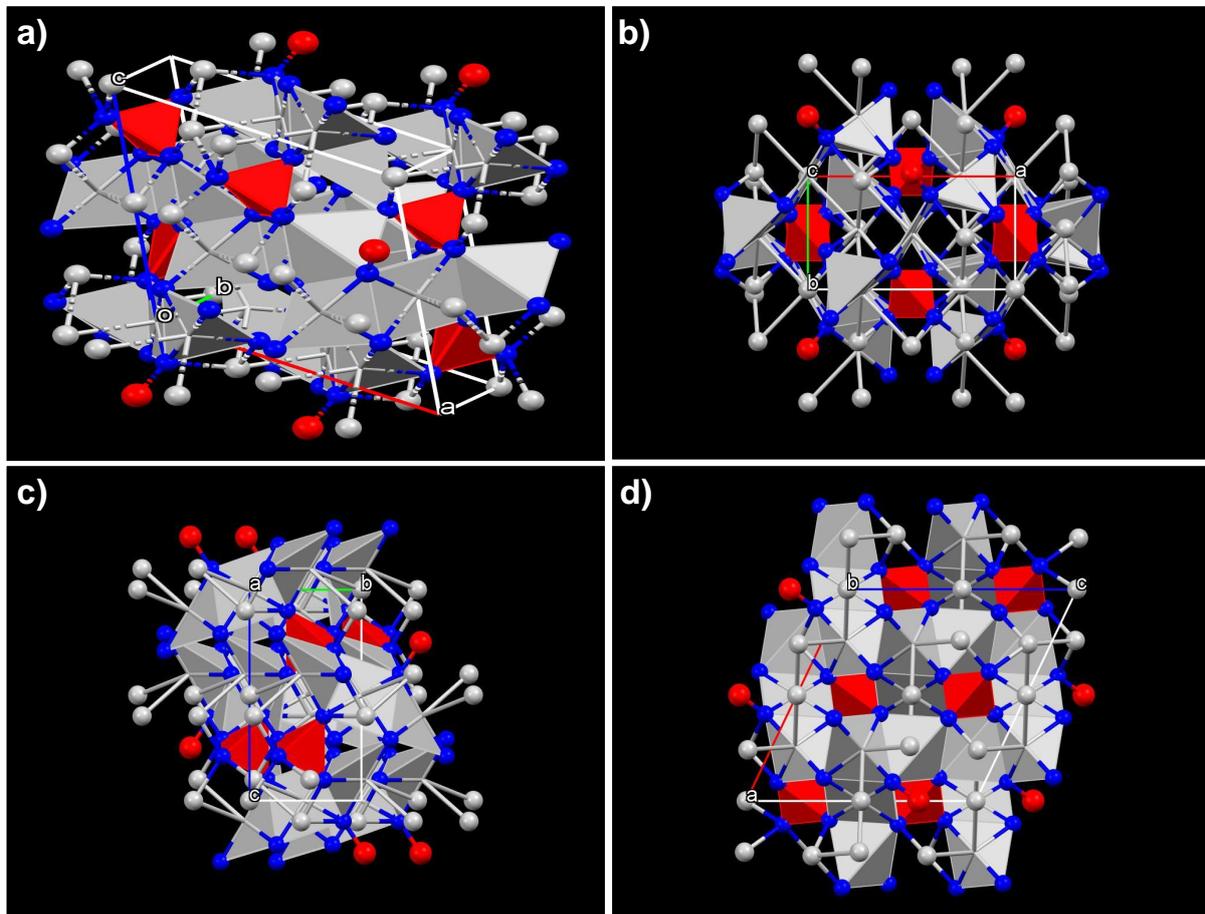


Fonte: Próprio autor.

As Figuras 3.7 e 3.8 representam as estruturas cristalinas dos polimorfos do ortovanadato de prata nas fases alfa e beta, respectivamente, produzidas por meio da utilização da ferramenta computacional Mercury 4.0 (MACRAE et al., 2020) e das respectivas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Data) com Nos.: 417469 e 424348 (DINNEBIER et al., 2007; CLOET et al., 2012b). Os poliedros de coordenação da prata são representados pela cor cinza, assim como os seus átomos. No mesmo sentido, os poliedros de coordenação do vanádio e seus átomos são representados pela cor vermelha. Por fim, a cor azul, refere-se aos átomos de oxigênio na estrutura. A estrutura fornece que os átomos de vanádio são tetraedricamente coordenados pelos átomos de oxigênio (ALBRECHT et al., 2007; CLOET et al., 2012a). No que tange ao átomos de pratas, estes podem apresentar dois tipos de coordenação, uma na forma de quadrado planar distorcido e a outra na forma de gangorra, com simetrias D_{2h} e C respectivamente (ALBRECHT et al., 2007; CLOET et al., 2012a).

As fases apresentadas são estáveis em suas respectivas faixas de temperatura (CLOET et al., 2012a). Contudo, a capacidade da fase do ortovanadato de prata de apresentar estabilidade em uma determinada temperatura não significa que não possam ocorrer transformações químicas no material ao aquecê-lo sob determinadas condições; a estabilidade refere-se ao Ag_3VO_4 apresentar determinada estrutura cristalina na sua respectiva faixa de temperatura. Em 2012a, CLOET et al. relataram que, ao elevar a temperatura continuamente de um filme fino de Ag_3VO_4 , depositado via *combinatorial sputtering* à 380 °C e sob pressão de oxigênio de 5×10^{-6} atm em

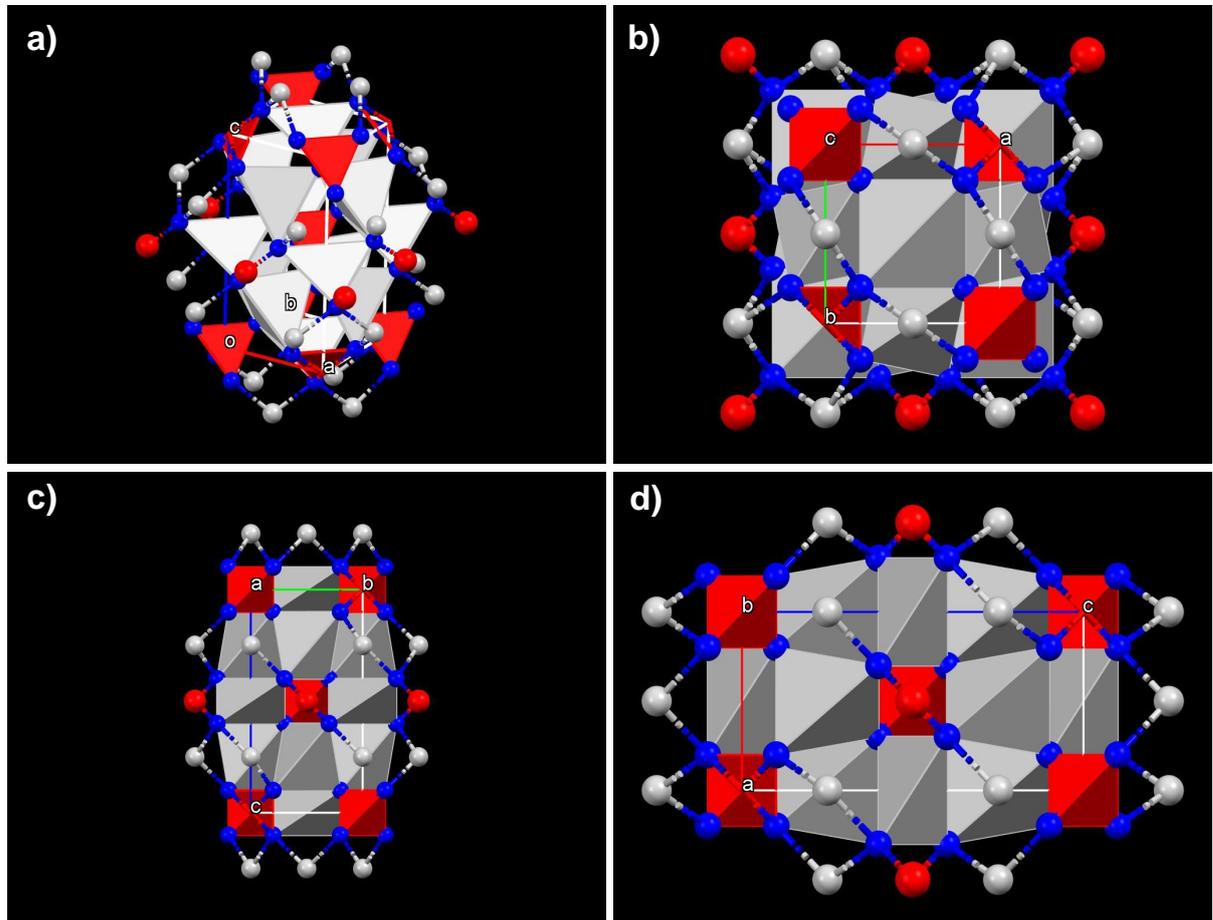
FIGURA 3.7 – Diferentes orientações para a estrutura cristalina da fase α do Ag_3VO_4 , representada em a). As orientações da estrutura cristalina considerando os planos formados pela aresta da célula unitária ab, bc e ac em b), c) e d) respectivamente



Fonte: Próprio autor.

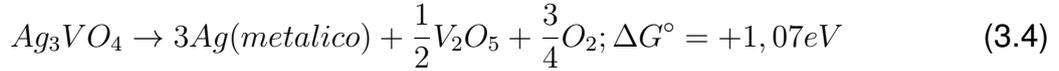
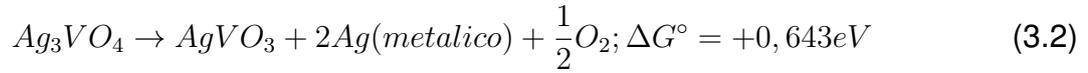
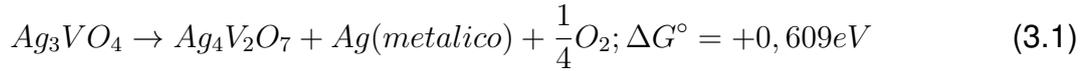
substrato de zircônia estabilizada com ítrio, para 450 °C, cujo processo de aquecimento e resfriamento se estendeu por 1000 minutos, observou-se que a fase β permaneceu inalterada entre 110 °C e 225 °C, de tal forma que a transição de fase entre a fase α e β ocorreu à 110 °C. Contudo, ao continuar o aquecimento e elevar a temperatura acima de 225 °C, a fase β iniciou um processo irreversível de decomposição para a formação de partículas metálicas de prata no filme produzido. A fração de ortovanadato de prata restante continuou sendo aquecida até 450 °C, cuja temperatura acarretou na transformação da fase β para a fase γ . Ao resfriar a amostra, notou-se mudança na temperatura de transição da fase γ para β , que ocorreu à 335 °C, e da fase β para a α , que ocorreu à 60 °C. O mesmo estudo reporta que o pó de ortovanadato de prata produzido por método hidrotérmico, à 160 °C, mostrou que não houve indícios de detecção de $\beta\text{-Ag}_3\text{VO}_4$, à temperatura ambiente, e que, somado a isso, foram realizadas oscilações na temperatura que provocasse transições de fases entre as fases α e β , à 110 °C, o que mostrou uma transição de fase rápida e perfeitamente reversível, cujo detecção de

FIGURA 3.8 – Diferentes orientações para a estrutura cristalina da fase β do Ag_3VO_4 , representada em a). As orientações da estrutura cristalina considerando os planos formados pela aresta da célula unitária ab, bc e ac em b), c) e d) respectivamente



Fonte: Próprio autor.

β foi imperceptível. Além disso, (VALI et al., 2020) relatou que, ao aquecer filmes de ortovanadato de prata à temperaturas distintas (150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C), durante 1 hora, o mesmo não apresentou indícios da presença de ortovanadato de prata à 250 °C e sofreu uma decomposição endotérmica completa à 300 °C, que resultou na formação do $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ e de prata metálica. Além disso, o mesmo artigo, (VALI et al., 2020), reporta os valores de ΔG° para as reações possíveis durante o processo, estas estão apresentadas abaixo, de maneira que a equação 3.1 corresponde aquela que forneceu menor valor para variação de energia de Gibbs padrão e representa o que foi observado experimentalmente, a formação do $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ e de prata metálica. Estes resultados revelam a sensibilidade térmica que o material pode apresentar em determinadas condições que o sistema estiver submetido e contribui para prever situações que podem acarretar nestes resultados apresentados, mesmo que em condições distintas. Tais equações podem ser observadas a seguir:



A compreensão da estrutura eletrônica dos materiais é de fundamental importância, visto que diversas aplicações fazem uso de informações fornecidas por esta, como: o tipo de semicondutor (p ou n); o *band-gap* ótico; a eficiência quântica; posição de bordas das bandas e informações a respeito da estabilidade do material (VALI et al., 2020). De acordo com VALI et al. (2020) (VALI et al., 2020), poucas pesquisas foram realizadas no sentido de explorar essas características sobre o ortovanadato de prata. Um estudo teórico desenvolvido permitiu prever o tipo de semicondutor que o ortovanadato de prata se classificava, tal estudo classificou-o como um semicondutor do tipo-p (TRIMARCHI et al., 2011), assim como outro estudo (VALI et al., 2020). A classificação como semicondutor do tipo-p é oriunda dos resultados de cálculos teóricos realizados e mostraram que o vanádio, como um metal de transição, realiza ligações químicas com o oxigênio (V-O) mais fortes do que as ligações químicas com os átomos de prata, conseqüentemente, a energia de formação de vacâncias de oxigênio, este um doador de elétron, no Ag_3VO_4 requer energia elevada, por isso as vacâncias de átomos de prata são energeticamente mais favoráveis de ocorrerem (TRIMARCHI et al., 2011). Neste sentido, como não existe um equilíbrio na formação de vacâncias de átomos de prata para manter esse balanço, buracos são formados, acarretando nesta classificação, mesmo que não seja em uma quantidade de forma apreciável (TRIMARCHI et al., 2011).

Em relação a estrutura eletrônica de bandas, dos orbitais que compõem a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do Ag_3VO_4 , os orbitais 4 d^{10} hibridizados da Ag com os orbitais $2p^6$ do O formam a BV, e a hibridização dos orbitais 5s da Ag com os orbitais 3d do V são os responsáveis pela composição da BC (HUANG et al., 2009; KONTA et al., 2003).

Os métodos de síntese do ortovanadato de prata e seus híbridos reportados pela literatura incluem síntese hidrotérmica de baixa temperatura com variação de tempo e sob várias condições (HUANG et al., 2009), microemulsão otimizada (BELVER et al., 2013), reações de precipitação (HU; HU, 2007), reação de estado sólido (KONTA et al., 2003), método sonoquímico (NUALKAEW et al., 2016), eletrosíntese (VALI et al., 2020), e SILAR (*successive ionic layer adsorption and reaction*) (CHEMELEWSKI et al., 2015). A utilização de diferentes métodos de síntese de um material acarreta

em mudanças de suas características químicas e físicas e, conseqüentemente, de suas propriedades, como por exemplo, as relacionadas com a estrutura eletrônica. A compreensão da formação das BV e BC, assim como a energia relativa ao *band-gap* do semicondutor permitem prever uma série de fenômenos. Neste sentido, um *band-gap* menor pode ser obtido com a introdução de defeitos no material (OLIVEIRA et al., 2017) e, ao obtê-lo, a energia necessária para a produção de um par elétron-buraco se torna menor, permitindo que se ocorram fenômenos relativos a presença de elétrons livres e de buracos (portadores livres), como a produção de espécies reativas, como o peróxido de hidrogênio, ao reagir o material com moléculas de água. A formação de defeitos nos materiais pode promover a atividade bactericida, como para o caso do AgVO_3 , por exemplo (OLIVEIRA et al., 2017).

A dependência das propriedades de uma material está fortemente atrelada a sua composição química. Neste sentido, as propriedades físico-químicas peculiares desta classe de materiais, dos vanadatos, têm atraído importante atenção para aplicações práticas como células eletroquímicas, agente bactericida, fotocatalise (AROF; RADHAKRISHNA, 1993; JU et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2017) e outras. O ortovanadato de prata possui potenciais futuros de aplicações na área de combate à bactérias e vírus (VALI et al., 2020), mas, sobretudo, a fotocatalise heterogênea.

Os inúmeros trabalhos e interesse em relação a sua atividade fotocatalítica são justificados pela presença de um *band-gap* estreito e adequado, de 1,95 eV à 2,58 eV (BELVER et al., 2013; CHEMELEWSKI et al., 2015; VALI et al., 2020; ZHANG et al., 2013), além de outras características eletrônicas (RAIZADA et al., 2020), como habilidade altamente eficiente em gerar portadores de carga - elétrons livres e buraco - que podem produzir espécies altamente reativas de oxigênio ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$, H_2O_2 , etc.) utilizadas para decomposição de poluentes, que resultam das atividades dos seres vivos (GAO et al., 2017; RAIZADA et al., 2019). Contudo o material apresenta problemas que prejudicam o desempenho da sua atividade fotocatalítica e podem levar a apresentar baixa estabilidade, como fotocorrosão e recombinação rápida de portadores de cargas fotogeradas (LV et al., 2016; HU; HU, 2007; RAIZADA et al., 2020).

Esforços consideráveis têm sido realizados com o objetivo de estabelecer estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica dos materiais, como a implementação da etapa de dopagem em materiais, que permite a possibilidade de inserção de níveis eletrônicos na região do *band-gap* do material, diminuindo a energia necessária para a formação dos portadores de cargas, mas que serve como um sítio de recombinação para os pares elétron-buraco (HU; HU, 2007); ou a utilização de compósitos/híbridos com semicondutores de baixo *band-gap* que levam a uma redução na recombinação de carregadores fotoinduzidos (BELVER et al., 2013; RAIZADA et al., 2019; YAN et al., 2019) ou a utilização de outros elementos que formem diferentes bandas de valência devido a utilização de distintos orbitais para a sua formação (BELVER et al., 2013).

Por essas razões e seguindo uma das estratégias citadas acima, diversos novos materiais híbridos foram propostos e sintetizados com a função de se aproveitar dos efeitos sinérgicos da heterojunção, que podem permitir a utilização dos portadores de cargas gerados pela introdução do ortovanadato de prata, pois podem permitir separá-los com maior eficiência e elevar a capacidade redox dos elétrons e buracos foto gerados, o que acarretaria em um aumento da atividade desta aplicação (YAN et al., 2019). Dos mais diversos compósitos e híbridos com Ag_3VO_4 apresentados na literatura, pode-se citar: $\text{NiO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{ZnO}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2/\text{grafeno}$, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{AgBr}/\text{Ag}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, $\text{BiOI}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ (HU; HU, 2007; KIANTAZH; HABIBI-YANGJEH, 2015a; KIANTAZH; HABIBI-YANGJEH, 2015b; MOUSAVI; HABIBI-YANGJEH, 2015; SHEKOFTEH-GOHARI; HABIBI-YANGJEH, 2015; SHIFU et al., 2009; SUN et al., 2010; XU et al., 2010; WANG et al., 2014; WANG et al., 2015b; WU et al., 2015; ZHANG et al., 2013; ZHU et al., 2013; ZHU et al., 2015).

No caso de compósito de ortovanadato de prata ($\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{ZnCr}/\text{Ag}$) com a presença de prata metálica na superfície, SAHOO et al. (2018) relataram que o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície das partículas de prata na superfície pode contribuir de forma a amplificar a absorção de luz visível, o que se torna uma das razões da melhora da atividade fotocatalítica de seu estudo.

Embora a fotocatalise não seja o foco deste trabalho, muito se tem a aprender nesta aplicação, visto que se utiliza de informações da estrutura eletrônica para se obter um entendimento dos resultados obtidos. Neste sentido, conhecer essas informações podem contribuir com o entendimento dos problemas relacionados a esta pesquisa.

3.2 NANO-OBJETOS DE PRATA

Desde a Antiguidade, a humanidade possui conhecimentos da prata na sua forma metálica, que, como um metal nobre, é caracterizado por uma resistência em reagirem quimicamente, a inércia química, e à corrosão e oxidação (FROMM, 2011; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a; SAPSFORD et al., 2013). Talvez, uma de suas mais antigas e importantes aplicações esteja atrelada com sua capacidade formidável em combater bactérias (FROMM, 2011; SAPSFORD et al., 2013). Embora sua capacidade bactericida seja fortemente solidificada, muitas pesquisas foram realizadas em que busca-se o conhecimento sobre suas propriedades físicas, químicas e biológicas, seja na sua forma iônica, de clusters, de nanopartículas ou de qualquer outra forma (ECKHARDT et al., 2013), e estas têm demonstrado a sua capacidade para outros tipos de aplicações, como em catálise para redução, oxidação e reações de acoplamento oxidativo (DONG et al., 2014; YANG et al., 2008; XIA et al., 2009), produtos de consumo,

como refrigeradores (FROMM, 2011), componentes eletrônicos e cosméticos (IRAVANI et al., 2014), dispositivos de biodeteção (IRAVANI et al., 2014), e na área de saúde com aplicações na medicina, odontologia e indústria farmacêutica (IRAVANI et al., 2014), tratamento de água (FROMM, 2011), e como potencial em biotecnologia (MAHMOUDI et al., 2011).

Para alcançar seu atual leque de aplicações, os mais diversos métodos de síntese foram aplicados para a sua produção, como por exemplo deposição induzida local por feixe de elétrons (HÖFLICH et al., 2017), redução de sais de prata (SAPSFORD et al., 2013), método hidrotermal assistido por micro-ondas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013b), ablação por laser, irradiação gama, métodos fotoquímicos e métodos de síntese biológicos (IRAVANI et al., 2014). Embora exista essa diversidade de formas de se obtê-la, em relação à produção de nano-objetos de prata, dois métodos são de particular interesse, a utilização de feixe de elétrons e laser pulsado em femtosegundo, ambos aplicados em semicondutores a base de prata, devido ao processo possibilitar a formação de um material, a partir da retirada de parte dos átomos deste tipo de semicondutor, o que acarrete na formação de um compósito (ASSIS et al., 2019; LONGO et al., 2013). Muitos métodos se utilizam de conhecimentos da físico-química de superfície para, geralmente, unir dois materiais sintetizados separadamente. Neste caso, o processo de nucleação e crescimentos das nanopartículas de prata na superfície do semicondutor requer a utilização dos átomos deste semicondutor (ASSIS et al., 2019; LONGO et al., 2013) e, portanto, evita a utilização de compostos de estabilização de tamanho e morfologia, como os orgânicos, durante o processo de síntese e de união destes diferentes materiais (compósito), por exemplo.

Um importante semicondutor à base de prata e que tem sido estudado no nosso grupo é o tungstato de prata, o Ag_2WO_4 (LONGO et al., 2013). Além deste, uma variedade de semicondutores de óxidos de prata, como vanadato de prata (OLIVEIRA et al., 2016), molibdatos de prata (ANDRES et al., 2015), cromato (FABBRO et al., 2016) e fosfato de prata (BOTELHO et al., 2015), foram estudados e ainda são objetos de estudo para a compreensão dos fenômenos e efeitos que os permeiam. Considerando que tais fenômenos e mecanismos devam ser comuns à todos estes, apresenta-se os possíveis mecanismos e efeitos estudados extensivamente no tungstato de prata.

Ao irradiar um material com feixes de elétrons, por meio de um microscópio eletrônico de varredura, diversos fenômenos de grande complexidade podem ocorrer (ANDRES et al., 2018a). Um dos efeitos proporcionados por estes fenômenos está relacionado a mudanças eletrônicas e estruturais e à reações químicas em semicondutores à base de prata, (FABBRO et al., 2016; LONGO et al., 2013). Os defeitos proporcionados facilitam o processo de redução dos cátions de pratas posicionados nas redes cristalinas (ASSIS et al., 2019; FABBRO et al., 2016; LONGO et al., 2013), e, somados a facilidade difusional destes átomos, o processo de nucleação do material metálico na superfície do semicondutor se inicia, o que gera vacâncias de átomos

de Ag na rede do semicondutor (ANDRES et al., 2018a; SAN-MIGUEL et al., 2016; SCZANCOSKI et al., 2019).

As observações sobre os efeitos da interação entre os feixes de elétrons e este semicondutor se apresentaram, em um primeiro momento, sob a ação e visualização por do microscópio eletrônico de varredura sob alto vácuo nas pesquisas realizadas no nosso grupo de pesquisa (LONGO et al., 2013), e que, naturalmente, também mostrou ser possíveis de serem obtidas por microscópio eletrônico de transmissão, permitindo a possibilidade de se estudar outras características dos efeitos (SCZANCOSKI et al., 2019). Ao irradiar o tungstato de prata, observou-se, ao menos, os seguintes efeitos e considerações por estes dois tipos de microscópios:

1. Ocorre processo de transferência de massa, que acarreta no crescimento de prata metálica na superfície (ASSIS et al., 2019; LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019).
2. O fenômeno de crescimento da prata metálica ocorre em velocidade que se encaixa naqueles possíveis de serem observados, distinguidos e acompanhados a olho nu, permitindo sua observação *in situ*, evidenciando a importância da irradiação de feixe de elétrons por microscópio eletrônico de varredura e de transmissão (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019) no estudo destas interações.
3. O crescimento de prata na superfície do semicondutor produz um material com uma distinção de fase bem definida e monofásica em determinadas condições dos parâmetros utilizados no microscópio (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019). Há na literatura trabalho reportando a possibilidade de se encontrar, além da fase de prata metálica na superfície, outros compostos, como óxidos de prata, em condições mais incomuns de uso do microscópio eletrônico de transmissão (SCZANCOSKI et al., 2019).
4. O crescimento de prata na superfície não é homogênea, ou seja, não se produz uma casca ao redor das partículas, este se promove de maneira heterogênea, de forma a crescer em partes de superfícies preferenciais, que são caracterizadas por determinados planos cristalográficos. No caso do tungstato de prata, os planos (100) e (001) apresentam crescimento de prata metálica, enquanto que o plano (010) apresenta a formação de prata metálica (SCZANCOSKI et al., 2019). Contudo, quando foram irradiadas por microscópio eletrônico de transmissão, as nanopartículas de prata crescem preferencialmente no plano (010) (SCZANCOSKI et al., 2019).
5. As partículas de pratas formadas não se separam do semicondutor que lhes dá origem no microscópio (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019).

6. No geral, as partículas de prata formadas alcançam um tamanho na região nanométrica (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019).
7. O crescimento de prata pode ocorrer por meio de transferência de massa de átomos de prata oriundos do semicondutor ou de átomos de prata oriundos de prata metálica formada na superfície anteriormente à irradiação, causando a redução e/ou desaparecimento destas (SCZANCOSKI et al., 2019).
8. A prata metálica que surge na superfície do tungstato de prata assume a forma de filamentos (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019).
9. Partículas sobrepostas possuem a capacidade de fornecimento de átomos de prata para outras partículas do mesmo arranjo (SCZANCOSKI et al., 2019).
10. Após alguns minutos de irradiação, cerca de 10 minutos para o tungstato de prata, o crescimento de nanopartículas de prata na superfície cessa, alcançando sua saturação e, portanto, um novo equilíbrio é adquirido diante daquelas condições (LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019).
11. Há a formação de regiões amorfas no material irradiado (LONGO et al., 2013).

A observação de crescimento de filamentos de Ag^0 *in situ* por meio de microscópio eletrônico sob alto vácuo se deu pela primeira vez por (LONGO et al., 2013), ao irradiar feixe de elétrons na fase alfa do Ag_2WO_4 . Como citado acima, foi possível identificar, por meio de técnicas de difração de elétrons, que o crescimento de prata promove desordenação ao longo alcance da rede das partículas, de forma que os defeitos proporcionados, conseqüentemente acarretam na formação de uma região amorfa local no material (LONGO et al., 2013). A formação de filamentos de prata na superfície com a mesma composição química indica que, possivelmente, os elétrons irradiados interferem, sobretudo, nas ligações químicas entre os átomos de prata e os de oxigênio, de maneira que seja o suficiente para promover o rompimento e formação de novas ligações químicas, além de mudanças estruturais e de outras interações intra e interatômicas no material de origem (BOTELHO et al., 2015; FABBRO et al., 2016; SAN-MIGUEL et al., 2016).

De forma mais específica, LONGO et al. (2013) tentaram entender esse fenômeno, à nível atômico, relativo à redução atômica dos cátions de prata da estrutura da fase alfa do tungstato de prata. Visto que este é um fenômeno de natureza quântica (ANDRES et al., 2018b; LONGO et al., 2013) se utilizaram de cálculos teóricos de DFT (Teoria Funcional Densidade) e simulações de dinâmica molecular para tentar compreender os mecanismos que conduzem à esses efeitos (ANDRES et al., 2018a; LONGO et al., 2013).

O tungstato de prata na fase alfa apresenta diversos clusters, sendo que aqueles relacionados com os átomos de prata são: o $[\text{AgO}_2]$, o $[\text{AgO}_4]$, o $[\text{AgO}_6]$ e o

[AgO₇] (ASSIS et al., 2019; LONGO et al., 2013). Ao modelar os cálculos teóricos, houve estudo de verificação dos efeitos causados pelo aumento da densidade eletrônica na estrutura do material (ANDRES et al., 2018a). De forma mais específica, aumentou-se, a cada uma unidade, o número de elétrons presentes na banda de condução da estrutura cristalina, e se verificou que tanto os parâmetros de rede e comprimentos responsáveis pelas ligações químicas entre os átomos de Ag e os átomos de O aumentavam, indicando uma alteração na distribuição eletrônica no material (ANDRES et al., 2018a). Além disso, o aumento do comprimento das ligações químicas é diferente dependendo do cluster existente no material, o que foi possível mostrar que os clusters [AgO₂] são mais propícios à serem reduzidos, e somou-se o fato que não há alterações significativas na estrutura ou nos clusters formados pelos átomos de tungstênio (ANDRES et al., 2018a). Esses resultados oriundos de cálculos teóricos para este material e outros indicaram que o aumento da densidade eletrônica pode provoca transformações seletivas e em que estas podem depender do número de coordenação e da espécie química envolvida na ligação química para serem passíveis de transformações (ANDRES et al., 2018a; BOTELHO et al., 2015; FABBRO et al., 2016).

Ao absorver o elétron, o cátion Ag⁺ reduz-se a Ag⁰ e, neste caso, precisa difundir por meio da estrutura para alcançar a superfície e iniciar um processo de nucleação da prata metálica (ANDRES et al., 2018a; SCZANCOSKI et al., 2019). Para isso, é necessário que a espécie possua energia necessária para superar a barreira energética imposta pela estrutura. Os cálculos realizados demonstram que a barreira energética para os átomos de Ag⁰ podem apresentar valores na ordem de 0,1 eV para a superfície (100) (ANDRES et al., 2018a; SCZANCOSKI et al., 2019), que consiste em um valor mais alto que aquele correspondente a $k_b T$. Ao realizar cálculos teóricos que verificam a influência do aumento da densidade eletrônica no tamanho da barreira energética, verificou-se que a barreira energética deixa de existir ao adicionar um elétron por célula na estrutura no átomo Ag₃ presente na superfície (100) (ANDRES et al., 2018a).

Ao provocar alterações nos clusters existentes na estrutura e difundir os átomos de Ag pela rede, a irradiação por feixe de elétrons provoca alteração na rede como um todo, alterando a ordem à curta, média e longa distância (LONGO et al., 2013). Estes átomos de prata migram para as regiões energeticamente favoráveis, sendo que, para o caso apresentado no trabalho de (SCZANCOSKI et al., 2019), estes migram para as superfícies correspondentes as faces cristalográficas (001) e (100), quando observados por microscópio eletrônica de varredura, e a face (010), quando irradiados por microscópio eletrônico de transmissão, e, então, iniciam o processo de nucleação. Então, se inicia o crescimento na forma de filamentos e, atinge-se a saturação em, aproximadamente, 10 minutos sob irradiação (SCZANCOSKI et al., 2019). Ao variar a intensidade do feixe no microscópio eletrônico de transmissão para valores mais

elevados, há a possibilidade de se observar a formação de Ag_2O e Ag_3O_4 , além das nanopartículas de prata (SCZANCOSKI et al., 2019). Sendo assim, um compósito de mais de dois componentes pode ser formado, permitindo possibilidades ainda maiores durante a irradiação por feixe de elétrons, assim como um leque maior em aplicações tecnológicas.

As partículas de prata pré-existentes nas superfícies do tungstato de prata, assim como aquelas que se formam posteriormente, podem interagir entre elas por meio de interações de partículas individuais sob efeito do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície, que, de acordo com o seu tipo de configuração, ligante ou anti-ligante, pode impulsionar o crescimento de certas partículas de prata por coalescência (ANDRES et al., 2018a) ou em detrimento da diminuição de outras (SCZANCOSKI et al., 2019). A quebra de ligação entre os átomos de prata e oxigênios e a migração dos átomos de prata para a superfície acarretam na produção de um tipo de defeito pontual, a vacância (ANDRES et al., 2018a; SAN-MIGUEL et al., 2016; SCZANCOSKI et al., 2019). De acordo com ASSIS et al. (2019) e FABBRO et al. (2016), a vacância também provoca a formação de defeitos eletrônicos, os buracos, possibilitando a transformação de determinadas regiões em semicondutor do tipo-p, embora tanto o tungstato de prata, quanto o cromato de prata, sejam semicondutores do tipo-n, criando-se, então, um compósito de semicondutor tipo-n/p e material metálico.

Adicionalmente, um estudo teórico presente no trabalho sobre crescimento de prata na superfície de fosfatos de prata via irradiação de feixe de elétrons apresentou que, ao adicionar os elétrons na estrutura, o *band-gap* do material reduzia à medida que introduzisse-os, indicando que a interação dos elétrons oriundos do feixe de elétrons e o material provoca deslocamentos nas bandas eletrônicas que formam a banda de valência e de condução (BOTELHO et al., 2015).

Como citado nesta subseção, outro método de processamento que acarreta na formação do compósito semicondutor de prata/prata metálica é foco de interesse neste trabalho, a utilização de laser pulsado em femtosegundos. Trabalhos no nosso grupo foram realizados em relação à submissão de alguns semicondutores à base de prata à irradiação deste tipo de laser e da submissão de outros materiais que também acarretam na formação de materiais metálicos na superfície. Dentre os exemplos, podem ser citados o $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}$ (ASSIS et al., 2019), o $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}$ (SANTOS et al., 2019) e InP/In (ASSIS et al., 2018b).

Os fenômenos e os mecanismos relacionados à interação laser e matéria são complexos e não completamente compreendidos, que resultam nos objetos aqui tratados (ASSIS et al., 2018a), assim como a interação de feixe de elétrons e a matéria.

Ao se deparar com a matéria dos semicondutores à base de prata estudados, os fótons oriundos do laser pulsado em femtosegundos encontram um sistema em um estado estacionário, isso significa que os elétrons mais externos dos átomos localizados na superfície são capazes de absorver estes fótons e que, durante este

acontecimento, não há movimentação dos átomos, visto que ela ocorre uma escala de tempo maior, na ordem de picosegundos (ASSIS et al., 2018a). Então, o elétron possui energia o suficiente para alcançar níveis de energia mais elevados, provocando a formação de um par elétron-buraco no sistema (ASSIS et al., 2018a). Estes elétrons localizados em estados metaestáveis conseguem absorver fótons em um tempo menor do que aquele necessário para que o elétron excitado relaxe ao seu estado original (ordem de 10^{-12} s), permitindo, então, que seja possível uma absorção multifotônica, visto que o laser emite uma população muito grande de fótons (ASSIS et al., 2018a). Essa capacidade de absorção de múltiplos fótons pode acarretar no desprendimento destes elétrons do material, dependendo da intensidade do laser (ASSIS et al., 2018a). O par elétron-buraco pode se acoplar temporal e espacialmente com a rede, permitindo que parte da energia seja transmitida para este, o que permite a segregação de átomos constituintes do material (ASSIS et al., 2018a). Ainda de acordo com a literatura, possivelmente a segregação dos átomos de prata ocorre de forma mais fácil, possibilitando a formação de um grande número de vacâncias, e, neste caso, conseguindo transformar um semicondutor tipo-n, como o tungstato de prata, em um semicondutor tipo-p (ASSIS et al., 2018a; ASSIS et al., 2019). Além da segregação, nucleação e crescimento de prata metálica na superfície, outras alterações são observadas por meio de deslocamentos para a direita de picos de difração de raios X, que indicaram alterações estruturais a longo alcance proporcionadas pela irradiação de laser na amostra, reduzindo o tamanho a distância interplanar e, adicionalmente, o volume da célula unitária no trabalho de (ASSIS et al., 2019). Tal observação fornece, também, que há um aumento no grau de desordem da amostra, perceptível pela difração de raios X ao se verificar o aumento da largura à meia altura de picos (ASSIS et al., 2019). Considerando que parâmetros de processamento da amostra, ao formar plasma sob irradiação do laser, podem alcançar uma temperatura de 10000 K e unidades de GPa de pressão (WEN et al., 2007; NOLTE et al., 1997), a morfologia e outras características química e físicas das partículas podem ser alteradas significativamente.

Ao elevar a intensidade do laser irradiado na amostra, é possível formar uma nuvem que interage continuamente com a superfície da amostra durante a sua existência, sendo composta por elétrons quentes, íons e espécies oriundas do material, conhecida como pluma de plasma (ASSIS et al., 2018b; ASSIS et al., 2018a). Considerando que as espécies constituintes do plasma estão em um grau energético muito elevado e com altas velocidades, estas se submetem a um aumento de temperatura e pressão (ASSIS et al., 2018b). Após a duração da pluma de plasma, na ordem de nanosegundos, as espécies compostas são emitidas pela região circundante, inclusive na amostra (ASSIS et al., 2018a). Estas espécies sofrem processos de nucleação, acarretando na formação de nanopartículas de prata esféricas e outros compostos com Ag, W e O misturados (ASSIS et al., 2018a).

De acordo com o trabalho de ASSIS et al. (2018a) houve a formação de

nanopartículas de prata no sistema, de forma que estas partículas se apresentaram na forma esférica, e, caso se tenha irradiado a amostra com laser e formado as nanopartículas, ao submetê-la posteriormente ao feixe de elétrons, nota-se que não há a observação de mais segregação de prata (ASSIS et al., 2018a). Então, a interação entre o laser pulsado em femtosegundo e o material acarretam em mudanças na estrutura interna dos constituintes da amostra, permitindo que tais alterações tenham implicações macroscópicas gerando propriedades atrativas do ponto de vista tecnológico, sendo um método de síntese verde e rápido, com alta versatilidade e confiabilidade (ASSIS et al., 2018b).

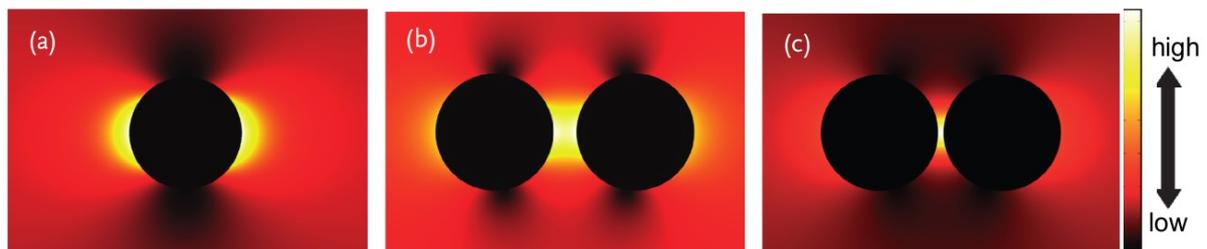
Nos materiais metálicos, a percepção entre os níveis de energia adjacentes intrabanda apenas ocorrerá em tamanho de partículas abaixo de 2 nm (cerca de 100 átomos) (CAO; WANG, 2004). Isso ocorre devido a elevada densidade de níveis de energia, fazendo com que acima de cerca de 2 nm, os níveis de energia adjacentes alcancem diferença inferior à energia térmica (-26 meV) (CAO; WANG, 2004). Os elétrons presentes em níveis eletrônicos acima do nível de Fermi são chamados de elétrons livres. Tais entidades possuem grau de liberdade para percorrerem a matéria como um todo (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; ASKELAND et al., 2010). Nos metais, a quantidade de elétrons livres é alta, proporcionando a elevada condutividade elétrica destes materiais (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Na ausência de um campo elétrico externo, o movimento dos elétrons na matéria é aleatório e permite uma distribuição homogênea de cargas, sem formação de dipolo elétrico (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014). Ao submeter um material metálico a um campo elétrico externo, este interage com os elétrons livres presentes no material, orientando-os em direção ao campo aplicado e promovendo a formação de um dipolo elétrico (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2014).

Ao incidir luz em partículas metálicas, ocorre um processo de polarização entre os elétrons livres localizados na banda de condução e os núcleos iônicos fixos de nanopartículas esféricas (GHOSH; PAL, 2007). Os elétrons livres possuem liberdade para se moverem de acordo com o campo elétrico da onda eletromagnética, o que provoca uma diferença de carga líquida na superfície da partícula (GHOSH; PAL, 2007). Então, uma força restaurativa é criada, dando origem a uma oscilação coletiva dipolar com frequências discretas destes elétrons, chamada de oscilação plasmônica de superfície, e tal oscilação coletiva pode ser considerada um tipo de onda de plasma (GHOSH; PAL, 2007; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). A oscilação coerente em fase destes elétrons presentes na banda de condução ressoando com o campo elétrico da onda eletromagnética corresponde a ressonância plasmônica de superfície (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Considerando que a polarização da superfície é responsável pela força restaurativa, a superfície possui um papel primordial na ressonância plasmônica de superfície, porque os deslocamentos das ressonâncias para frequência óticas são

alterados com mudanças na superfície, assim como as condições de contorno relacionadas com a polarização da partículas metálicas (GHOSH; PAL, 2007). Ao interagir ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda superiores ao tamanho das nano-objetos e obter uma oscilação coerente dos elétrons na interface de nano-objetos, é possível observar uma ressonância plasmônica de superfície localizada, que depende da distância entre estas partículas e que pode permitir que haja a formação de um campo elétrico fraco e espesso que aparece em uma região localizada da superfície da partícula (DING; CHEN, 2016; HA et al., 2019; HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

No caso de nano-objetos de ouro de 20 nm de diâmetro, ao aplicar uma radiação correspondente à posição máxima da banda de ressonância plasmônica de superfície localizada, observa-se uma concentração no campo elétrico gerado nas laterais (esquerda e direita), perpendicular a direção de propagação da onda incidente (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Ao aproximas duas nanopartículas que apresentam o fenômeno, nota-se que há uma mudança na forma como o campo elétrico é disposto no espaço, de forma que ao diminuir a distância interpartículas, o campo elétrico se torna cada vez mais localizado, estreito e forte entre as partículas (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a).

FIGURA 3.9 – Imagens visualizadas com Comsol Multiphysics de nanopartículas de ouro com 20 nm de diâmetro e sua distribuição de campo elétrico, ao ser irradiada sob luz visível. Em a) apresenta-se uma nanopartícula isolada; em b) e c) apresentam-se duas nanopartículas separadas, respectivamente, por uma distância de 4 nm e 1 nm



Fonte: Imagem extraída de (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a, p. 12).

A frequência correspondente à ressonância plasmônica de superfície localizada é dependente do tamanho, forma, composição química, do nível de agregação das partículas e das propriedades dielétricas do ambiente em que as nanopartículas metálicas se localizam (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). No geral, as nanopartículas de materiais metálicos apresentam tal frequência na região do ultravioleta (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Contudo, exceções como Ag, Cu e Au ocorrem, de forma que estes apresentam a frequência na região do visível, devido aos elétrons nos orbitais atômicos s (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Caso as nanopartículas de prata apresentem um máximo da banda de ressonância de absorção plasmônica em cerca de 400 nm, o comprimento de onda correspondente ao azul é absorvido, e a cor visualizada das na-

nanopartículas de prata torna-se a cor complementar absorvida, o amarelo (HORIKOSHI; SERPONE, 2013a). Segundo (WEI et al., 2015), espera-se que as nanopartículas de prata com forma esférica apresentem um pico na região do visível, na faixa de 400-500 nm . Além disso, como a frequência é dependente da anisotropia das partículas, estas podem apresentar mais de um comprimento de onda para a ressonância plasmônica de superfície localizada, como o caso de nanobastões de Au, que apresentam dois comprimentos de onda, um relacionado a direção longitudinal e outro a direção transversal da partícula (EUSTIS; EL-SAYED, 2006). Por fim, um trabalho realizado por (BORA et al., 2016) mostrou que, ao se depositar nanopartículas de ouro na superfície de nanobastões de óxidos de zinco e submeter este sistema à excitação de laser contínuo em 532 nm de um espectômetro Raman, há um aumento da temperatura do sistema, devido a geração de calor proporcionada pelas nanopartículas de ouro, o que permite a superfície deste compósito alcançar temperatura próxima de 300 °C sob uma intensidade de 250 W/m².

Muitas pesquisas têm como foco o objetivo de se alcançar a formação de compósitos semicondutores com nanopartículas de prata metálica na superfície a fim de se conciliar as propriedades destes dois componentes e aumentar o número de aplicações ou melhorá-las (ANDRES et al., 2018a) Entender os possíveis efeitos pode contribuir para a engenharia de novos materiais.

4 NANOMATERIAIS E O MEIO AMBIENTE

Ao se desenvolver, uma sociedade gera impactos, bons ou ruins, em diversos âmbitos: econômico, político, social e ambiental (CALLISTER JR, 2008). O desenvolvimento de novos materiais envolve a reflexão da tríade econômica-tecnológica-ambiental. Tal ponderação perpassa por toda a cadeia, que envolve desde a produção de matéria-prima até o destino dos produtos residuais que já não são mais úteis, que são reciclados ou apenas descartados (CALLISTER JR, 2008). O caráter ambiental se encontra em cada etapa dessa cadeia, de forma que sua consideração é fundamental para o planejamento de qualquer projeto, a fim de minimizar os efeitos ecológicos adversos a que o ambiente será submetido (CALLISTER JR, 2008; PASCHOALINO et al., 2010). A fim de agilizar e garantir efeitos maléficos minimizados e reversíveis ao ambiente, agências de muitos países trabalham para propor regulamentações padrões às sociedades em relação à um dos maiores problemas da modernidade, a contaminação do meio ambiente (CALLISTER JR, 2008; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PASCHOALINO et al., 2010). Dentre os mais diversos motivos pela contaminação ambiental, os nanomateriais tem desempenhado papel importante e com efeitos pouco conhecidos, cuja produção de pesquisas referentes ao desenvolvimento de novos nanoprodutos emergentes tem se apresentado superior às pesquisas para produção de dados sobre questões ambientais, saúde e segurança (HANKIN; CABALLERO, 2014; PASCHOALINO et al., 2010).

O planeta Terra consiste da maior parte de sua superfície, cerca de 71%, coberta por água. Considerando toda água presente, apenas 1% é disponível para consumo humano, tarefas domésticas, agricultura e aplicações industriais (WORLD... , 2003). Atualmente, a população mundial atingiu números em torno de 7 bilhões de pessoas, que apresenta uma demanda de água potável de 4600 km³ por ano (BORETTI; ROSA, 2019). Uma estimativa mostra que, em 2050, a população mundial será composta por aproximadamente 9 bilhões de pessoas, que representa uma demanda global por água potável de cerca de 5500-6000 km³ por ano, um aumento de 20-30 % (BORETTI; ROSA, 2019). Deste modo, o aumento populacional promoverá um aumento do consumo de recursos, produtos e serviços, e, conseqüentemente, o incremento da produção industrial, o que elevará a contaminação de corpos d'água pela presença de uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos (BORETTI; ROSA, 2019), como os poluentes emergentes.

Os poluentes emergentes são produtos químicos ou materiais naturais, fabricados ou produzidos pelo homem, que não são comumente monitorados, mas que são encontrados em corpos d'água em concentrações muito baixas (nanograma ou micrograma por litro), cuja toxicidade ou persistência pode alterar significativamente o

metabolismo de seres humanos ou animais aquáticos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Dos mais diversos tipos de poluentes emergentes, podem ser destacados os defensivos agrícolas, hormônios, compostos perfluorados, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, corante têxteis, subprodutos de desinfecção, microplásticos, drogas ilícitas e nanomateriais (DESBROW et al., 1998; MONTAGNER et al., 2019). A presença destes poluentes emergentes nestes organismos pode apresentar como consequências a desregulação endócrina, devido à sua semelhança estrutural com os hormônios naturais; efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos, incluindo câncer de mama e de próstata (BILA; DEZOTTI, 2007).

Estes poluentes não são facilmente removidos pelas estações de tratamento de efluentes que se utilizam de técnicas convencionais, como iodo ativado, coagulação e floculação, e, portanto, são denominados como poluentes recalcitrantes, que requerem tratamentos muito mais eficazes (MONTAGNER et al., 2019). Métodos mais eficientes, como incineração e tratamento biológico, geralmente apresentam custos bastante elevados ou tempo longo para que a contaminação atinja níveis toleráveis (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Neste sentido, métodos novos, como os métodos associados aos "Processos Oxidativos Avançados"(POA) - que promovem a formação de radicais hidroxilas (altamente oxidantes), têm recebido bastante atenção dos pesquisadores e estão em constante desenvolvimento para a promoção da descontaminação ambiental de forma mais sustentável (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

As peculiares propriedades e as características econômicas da produção de nanomateriais acarretaram no desenvolvimento crescente da produção destes (PASCHOALINO et al., 2010), o que é possível supor que estes materiais estão alcançando o meio aquático (ARTAL et al., 2013). A cada nova aplicação industrial, a reflexão em torno dos efeitos de nanomateriais nos seres humanos e em todo o ecossistema cresce. A preocupação em torno dos efeitos ambientais causados por nanomateriais está atrelado com a sua baixa dimensão, o que pode provocar uma absorção maior pela pele e outras mucosas, magnificando o seu poder toxicológico, e causar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos onde são depositados (PASCHOALINO et al., 2010).

Considerando os mais diversos tipos de nanomateriais utilizados no mercado, a prata metálica, por exemplo, é um dos materiais mais comuns utilizados em produtos comerciais, e, considerando um mercado que se utiliza de tecnologia em nanoescala, mais de 30% dos produtos a contém, devido a sua capacidade de eliminar micróbios (ARTAL et al., 2013; CHERNOUSOVA; EPPLE, 2013; OUAY; STELLACCI, 2015; PETERS et al., 2018). Sua elevada presença em produtos comerciais indica uma potencialidade em se alcançar o meio ambiente aquático e provocar contaminações, o que se torna ainda mais importante entender a toxicidade em relação à este e outros materiais (ARTAL et al., 2013). O que se apresenta na literatura, a respeito de seu mecanismo de toxicidade em organismos aquáticos, está em constante debate, e

fornece poucas respostas em relação à exposição destes organismos à nanomateriais de prata, como os efeitos da sua exposição a curtos e longos períodos (ZHANG et al., 2020).

Ao menos, de acordo com a literatura, dois mecanismos principais podem contribuir para a toxicidade das nanopartículas de prata:

1. O primeiro consiste do processo de oxidação deste material, o que permite a liberação de cátions de prata no ambiente, tal mecanismo é conhecido por toxicidade relacionada à íons (ARTAL et al., 2013; BEER et al., 2012; CHERNOUSOVA; EPPLE, 2013; GLIGA et al., 2014; HSIAO et al., 2015; LI et al., 2015b; ZHANG; WANG, 2019; ZHANG et al., 2020). A literatura reporta que, em relação ao cátions de prata, ocorre o processo de bioacumulação e toxicidade pelos organismo que habitam o meio aquático (ARTAL et al., 2013). Sabe-se que a entrada dos cátions de prata nos organismos pode ocorrer pelo processo de mimetização das características do cátion de sódio, o que permite sua mobilidade pelas células transportadores de íons (BURY; WOOD, 1999).
2. O segundo está relacionado com as características da superfície das nanopartículas de prata, que, por meio da atuação dos defeitos presentes nesta, a superfície torna-se capaz de contribuir para a toxicidade, tal mecanismo é chamado de toxicidade relacionada à partícula (GEORGE et al., 2012; IVASK et al., 2014b; IVASK et al., 2014a; LI et al., 2015b; LIU et al., 2010b; ZHANG et al., 2018; ZHANG et al., 2020). Neste sentido, em 2012, George et al. reportaram que nanopartículas de prata com diferentes formas apresentaram diferentes toxicidades para linhagens celulares das guelras de peixes e embriões de peixe zebra.

Em 2013, Artal et al. reportaram um estudo que mostrou a toxicidade elevada de nanofios de AgVO_3 decorados com nanopartículas de prata usando *Daphnia similis*. O mesmo estudo atribuiu a toxicidade à prata depositada no intestino das *Daphnia similis*, e que, segundo o mesmo estudo, tal toxicidade ocorreu devido a absorção de cátions de prata liberados do material decorado, visto que o vanádio liberado não contribuiu significativamente para sua toxicidade (ARTAL et al., 2013).

Um estudo realizado por Zhang et al. (2020) verificou a citotoxicidade e acumulação de colóides nanométricos de prata em *Escherichia coli*. O estudo demonstrou que o mecanismo de citotoxicidade de PVP-Ag envolve a contribuição das partículas de prata e dos íons liberados, de forma que nas primeiras 3h do bioensaio realizado, a contribuição dominante é por meio da ação das partículas, enquanto que, em 48h de bioensaio, ambos os mecanismos eram observados atuantes. Os mecanismos são dinâmicos em água e estão relacionados com as razões não fixas entre partícula de prata e íons de prata (ZHANG et al., 2020). Quanto a acumulação de prata, os bioensaios deste mesmo estudo revelaram que, nas primeiras 12h, é originada de

partículas de fora das células, enquanto que, depois deste período, ocorre acumulação de íons de prata a partir de partículas interior das células (ZHANG et al., 2020).

Em ambientes aquáticos, a razão entre partícula de prata e seus íons não é fixa (ZHANG et al., 2020). No início da exposição aos nanomateriais de prata, ocorre o início da liberação de íons prata, o que significa que os efeitos de toxicidade, neste primeiro momento, são, sobretudo, relacionados ao nanomaterial (CHOI et al., 2018; LOZA; EPPLE, 2018; ZHANG et al., 2020). Ao aumentar o tempo de exposição, há o aumento da concentração de íons de prata no sistema, o que permite aumentar a sua contribuição para a toxicidade (CHOI et al., 2018; LOZA; EPPLE, 2018; ZHANG et al., 2020). Então, a sua classificação como um processo relacionado a toxicidade dinâmica se deve a dependência do nível de toxidez com a razão entre partícula de prata e seus íons (ZHANG et al., 2020). A exposição dos organismos aquáticos a esses íons, além de provocar efeitos adversos oriundos da particularidade do íon, pode acarretar na formação de outros compostos mais tóxicos, devido as reações destes íons com o sistema que estão inseridos (BOUDET et al., 2011).

De forma sucinta, as macrófitas aquáticas são plantas aquáticas (BOUDET et al., 2011) e podem ser classificadas como flutuantes, emergentes ou submersas, dos quais algumas espécies podem alcançar tamanhos de cerca de 2,5 m de diâmetro (BOUDET et al., 2011; CHAMBERS et al., 2008; GIMENES et al., 2020; RAI, 2009). Estas plantas possuem características bastante significantes, que são de importância elevada para aqueles ambientes em que estas se encontram, como a retirada e acumulação de metais pesados destes sistemas, a absorção e retorno de nutrientes para o ambiente, a promoção do aumento da qualidade da água e produção de oxigênio, assim como proporcionar abrigo e alimento para outros organismos, e manutenção do ecossistema aquático (RAI, 2009; VARDANYAN; INGOLE, 2006). Por esses motivos, além de baixo custo, fácil manuseio e abundância, estas são utilizadas para redução de metais pesados em ambientes aquáticos e testes ecológicos (RAI, 2009; VARDANYAN; INGOLE, 2006).

A *Ricciocarpus natans* é uma macrófita aquática do tipo flutuante, vide Figura 4.1 (BIOLO; RODRIGUES, 2013; SANTOS; THOMAZ, 2007). Em 2011, Boudet et al. mostraram que a planta aquática *Ricciocarpus natans* possui potencial como bioindicador e capacidade de absorver metais presentes no meio aquoso. A capacidade elevada de absorção de metais pode estar atrelada com as características próprias da planta, que envolvem sua morfologia e fisiologia, tais como tecidos muito finos e cutículas, e regiões nas paredes celulares que permitem a troca de cátions em partes das plantas que estão em contato com o meio aquoso (GERDOL et al., 2000; SAMECKA-CYMERMAN et al., 2002). Além disso, a sua facilidade em se reproduzir em condições adequadas e de fácil manuseio permitem sua utilização para a retirada de metais pesados em ambientes aquáticos poluídos (GIMENES et al., 2020; RAI, 2009).

FIGURA 4.1 – Espécime da planta aquática flutuante *Ricciocarpus natans*



Fonte: Imagem extraída de Wikimedia Commons (2020).

Estudos se utilizam da *Ricciocarpus natans* para avaliação ecotoxicológica (GIMENES et al., 2020; GOMES et al., 2018), como o caso da Gimenes et al. (2020), que forneceram uma avaliação, sob duas temperaturas distintas, do efeito de dois metais, o Al, e o Mn, por meio da utilização da planta aquática flutuante *Ricciocarpus natans*, mostrando que ambos os fatores influenciaram no metabolismo da planta e, conseqüentemente, tinham a capacidade de atuar na comunidade dependente e o seu meio ambiente. Os efeitos ecológicos proporcionados pela influência humana devem ser monitorados e, para isso, é possível a utilização de uma espécie de planta, como a *Ricciocarpus natans*, que responde aos estímulos externos por meio de alterações no seu crescimento - por exemplo - para indicar condições relativas a qualidade da água (GIMENES et al., 2020; LACOUL; FREEDMAN, 2006).

5 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar partículas de compósitos $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ por meio de irradiação de laser femtosegundo em partículas de Ag_3VO_4 , bem como avaliar os seus efeitos ecotoxicológicos por meio do bioindicador *Ricciocarpus natans*. De forma mais expansiva, os objetivos podem ser seccionados da seguinte maneira:

- i. Sintetizar partículas de Ag_3VO_4 por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, à 120 °C e variando o parâmetro de síntese tempo t (t: 2, 4, 8, 16, 32 e 64 min.);
- ii. A partir das partículas de Ag_3VO_4 produzidas com tempo variável, sintetizar o compósito $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ pelo métodos de irradiação de laser pulsado em femtosegundo;
- iii. Caracterizar estruturalmente os cristais de Ag_3VO_4 e $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ por difratometria de raios X (DRX), espectroscopias de espalhamento Raman e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-vis);
- iv. Caracterizar os aspectos de superfície dos cristais por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET);
- v. Simular computacionalmente o bulk do Ag_3VO_4 e suas propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e topológicas;
- vi. Realizar avaliação ecotoxicológica do compósito $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$, por meio da utilização da amostra sintetizada a partir do Ag_3VO_4 sintetizado no tempo de 64 minutos, verificando os possíveis efeitos no crescimento da planta aquática flutuante *Ricciocarpus natans* mediante modelagem matemática.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho consiste na síntese de pós cerâmicos de ortovanadato de prata por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas e do compósito via irradiação de laser pulsado em femtosegundo, assim como de uma avaliação ecotoxicológica do compósito formado. A fim de prover uma compreensão mais adequada do sistemas empregados e da formação destes materiais, este capítulo consiste na descrição mais detalhada dos reagentes químicos, equipamentos, área de amostragem, ensaios e técnicas de caracterização empregados.

6.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados para a síntese do ortovanadato de prata possuem grau analítico e são apresentados na Tabela 6.1. O ortovanadato de sódio representa uma fonte de ânions vanadatos e o nitrato de prata como fonte de cátions de prata.

TABELA 6.1 – Informações sobre os reagentes

REAGENTES	FÓRMULAS	FORNECEDORES	PUREZAS / %
Ortovanadato de Sódio	Na_3VO_4	Aldrich	99,98
Nitrato de Prata	AgNO_3	Cennabras	99,00

Fonte: Próprio autor.

Uma propriedade fundamental para o entendimento do processo de síntese de materiais a partir de precursores iônicos é a solubilidade destes nas condições de síntese. Desta forma, apresenta-se a Tabela 6.2 referente a solubilidade ou produto de solubilidade dos reagentes utilizados.

TABELA 6.2 – Solubilidade dos reagentes

REAGENTES	SOLUBILIDADE OU PRODUTO DE SOLUBILIDADE
Ortovanadato de Sódio	Qualitativa: Solúvel (LIDE, 2003)
Nitrato de Prata	234 ²⁵ g/(100 g H ₂ O) (LIDE, 2003)
Ortovanadato de Prata	$K_{ps} : 10^{-24}$ (BRITTON; ROBINSON, 1930)

Fonte: Próprio autor.

6.2 MATERIAL E MÉTODO

6.2.1 Síntese de Ag_3VO_4 pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

O sistema que envolve a síntese via método hidrotérmico assistido por micro-ondas consiste dos seguintes segmentos: dispositivo micro-ondas doméstico Panasonic, modelo NN-ST354WRUK modificado (2,45 GHz, 800 W) com fio aterrador, termopar e dispositivo eletrônico externo acoplado para controle dos parâmetros de síntese; reator para a contenção do meio reacional com manômetro acoplado. O teflon possui propriedades gerais bastante interessantes para tal finalidade, como a resistência à ataques químicos e à temperaturas elevadas, quando comparado com outros polímeros, além disso, possui uma propriedades específica extremamente útil ao processo, a transparência à radiação micro-ondas utilizada, permitindo que não haja perda energética nas paredes e que o meio reacional seja, de fato, aquecido por meio da irradiação (BOTELHO, 2013). Os componentes relatados podem ser observados na Figura 6.1.

FIGURA 6.1 – Partes presentes da cela reacional



Fonte: Próprio autor (2023).

Os cristais de Ag_3VO_4 são sintetizados a partir das dissoluções completas e separadas de $3 \cdot 10^{-3}$ mol de Na_3VO_4 (Pureza: 99,98 %, Aldrich) em 60 mL de água destilada, e de $9 \cdot 10^{-3}$ mol de AgNO_3 (Pureza: 99 %, Cennabras) em 60 mL de água destilada, ambos sob agitação magnética durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, as soluções contendo os íons Ag^+ e VO_3^- são misturadas, de forma que a solução contendo os íons Ag^+ é adicionada na solução VO_3^- , e mantém-se este sistema resultante sob agitação magnética durante 15 min. A junção das duas soluções permite a formação imediata de um precipitado amarelo-alaranjado por meio da ligação dos íons Ag^+ e VO_3^- dirigido por um baixo produto de solubilidade do material formado, o ortovanadato de prata.

Posteriormente, o sistema preparado no béquer foi transferido para um copo de teflon, e este, no que lhe concerne, foi confinado em um compartimento composto por itens feitos de aço inoxidável ou teflon, como mostrados na Figura 6.1, cujo copo de teflon apresentava diâmetro de 4,3 cm e capacidade de cerca de 165 mL. O sistema foi celado por meio de parafusos e a peça metálica superior continha um manômetro acoplado, assim como uma entrada para inserção de um termopar. Após celado, o reator foi depositado na parte superior do dispositivo micro-ondas, onde foi aterrado e inserido o termopar. O dispositivo micro-ondas foi ligado e manipulado por meio de um controle eletrônico acoplado para a realização da síntese nos períodos determinados. Houve a programação para uma rampa de aquecimento partindo de 30 °C à 120 °C durante 3 min, e um patamar para a síntese dos materiais, à 120 °C, nos tempos de 2, 4, 8, 16, 32 e 64 min, de forma que a pressão atingida foi mantida

constante durante todo o processo e as micro-ondas foram emitidas na forma de pulsos. Após a finalização da síntese, os reatores foram esfriados com o auxílio de água corrente e cada precipitado foi centrifugado e lavado com água destilada 5 vezes para a remoção dos resíduos de íons no sistema, e, então, coletado e seco em uma estufa convencional, à 60 °C, por 24 h. Um esquema ilustrativo do procedimento experimental e as equações químicas e transformações físicas que regem o processo de síntese podem ser observados abaixo.

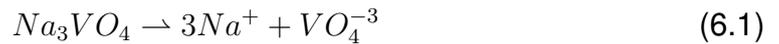
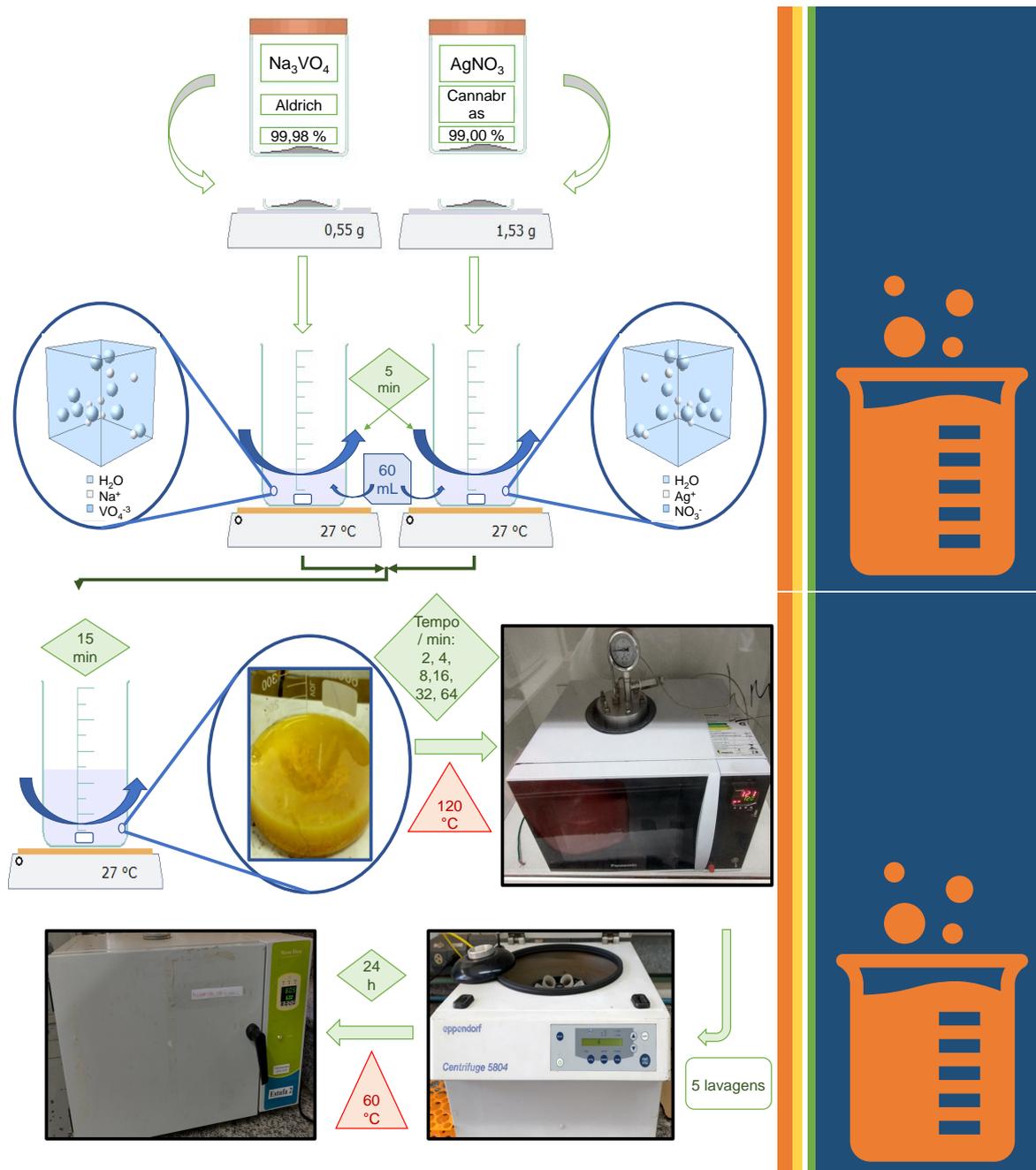


FIGURA 6.2 – Esquema de síntese do ortovanadato de prata



Fonte: Próprio autor (2023).

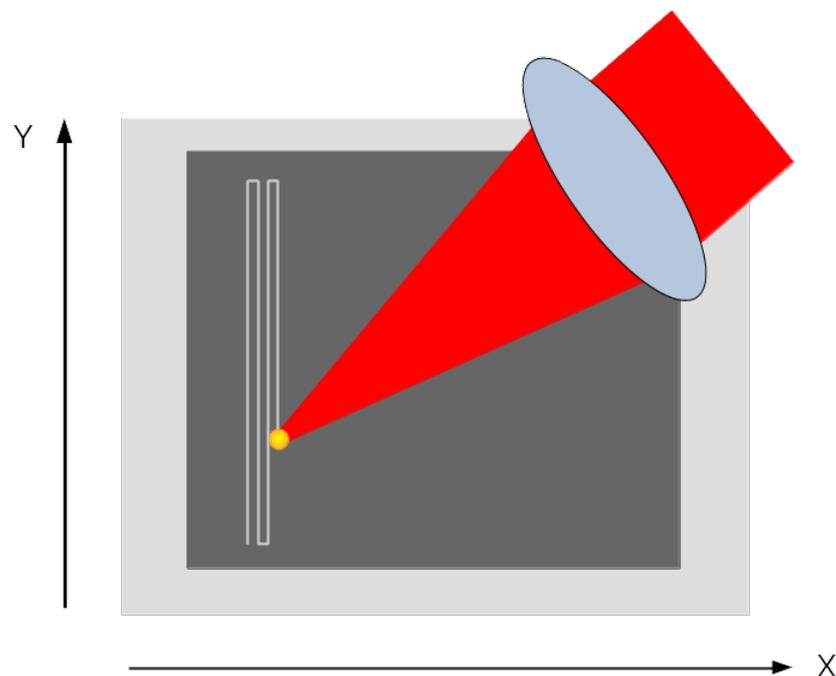
6.2.2 Síntese dos Compósitos de $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ por Irradiação de Laser Pulsado em Femtosegundo.

O sistema envolvido na produção dos pulsos consistiu de um laser de Ti:Safira (Clark-MXR) e da utilização de filtros neutros, a fim de controlar a potência do laser, de forma que não se introduzisse alargamento temporal significativo para o pulso. Adicionalmente, o laser emitiu pulsos de largura temporal de 150 fs (FWHM - full width at half maximum), com comprimento de onda central de 775 nm a uma taxa de repetição de 1 kHz e energia por pulso de até 400 μJ .

O sistema de irradiação, representado na Figura 6.3, contém um esquema do processo de irradiação do laser sobre as amostras. O laser é direcionado e focado por acessórios, como uma lente de distância focal de 200 mm e três espelhos, na qual a lente é sujeita a alterações na sua distância em relação à amostra por um controlador de motor de passo ou manual. Por meio deste controlador, é possível realizar ajustes finos sobre a focalização, o que permite o controle da fluência do laser sobre a amostra.

A amostra é depositada acima de uma placa de quartzo, que, por sua vez, se encontra sobre um suporte que possui a capacidade de realizar movimentos translacionais perpendiculares (bidimensional) à direção do feixe de laser com velocidade de 5 mm/s. Desta forma, foi possível realizar a irradiação da amostra em percursos de linhas paralelas com distância entre duas linhas adjacentes equivalente ao diâmetro do feixe do laser, como esquematizado na Figura 6.3 e observado na Figura 6.4, com valores de fluências e intensidades de pico de laser equivalentes aqueles apresentados na Tabela 6.3. O percurso foi controlado digitalmente por um programa computacional desenvolvido no LabView.

FIGURA 6.3 – Esquema do sistema de irradiação por laser pulsado em femtosegundo nas amostras



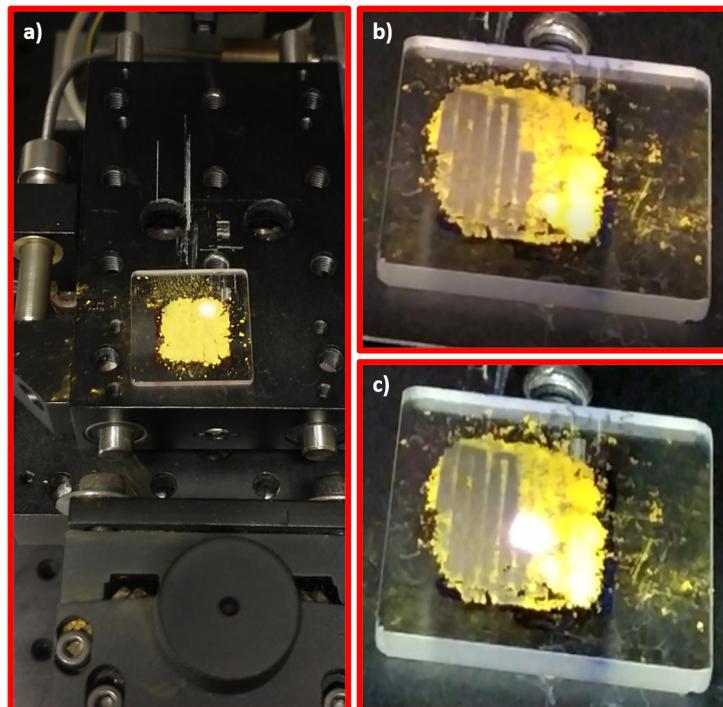
Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 6.3 – Dados de intensidade de pico de laser e fluência que as amostras foram submetidas

AMOSTRA	INTENSIDADE DE PICO DE LASER / TW/cm ²	FLUÊNCIA / J/cm ²
2m	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
4m	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$
8m	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$
16m	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$
32m	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
64m	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor.

FIGURA 6.4 – Esquema do sistema de irradiação das amostras. Em a) revela-se a placa de quartzo sobre o suporte com mobilidade bidimensional; em b) e em c) as amostras sobre a placa de quartzo sendo irradiadas



Fonte: Próprio autor (2023).

Ao utilizar o regime mencionado, a interação da radiação laser com a amostra provocou modificações visuais instantâneas. A amostra, que possuía coloração amarela-alaranjada, apresentou coloração acinzentada-preta, o que indicou a formação do composto. A camada de material depositada na placa de quartzo é menor do que

2 mm; visto que o laser não penetra completamente a amostra. Então, uma segunda rodada de irradiação para a mesma amostra foi realizada, após a mistura desta depois da primeira irradiação. Por fim, o pó irradiado foi coletado e armazenado em microtubo para sua posterior caracterização. A Figura 6.4 apresenta a amostra sobre a lâmina de quartzo durante o processo de irradiação.

6.2.3 Área de Amostragem

Para a realização dos bioensaios, foram utilizadas amostras de água natural coletadas com auxílio de recipientes de polietileno, em setembro de 2021, do rio Monjolinho (21°35'50,7S/48°5'27,6W e 22°9'39,7S/47°43'8,4W), principal afluente da bacia hidrográfica de mesmo nome, inserida no município de São Carlos (SP). A utilização de água natural do rio nos bioensaios permite que os resultados se aproximem de resultados obtidos em regimes de ambiente natural. A coleta ocorreu na porção superior da bacia hidrográfica, antes do represamento no rio Monjolinho com recipientes previamente lavados com água destilada. Salienta-se que este trecho é marcado pelos impactos advindos das áreas destinadas ao agronegócio e do início da área urbanizada do município, ou seja, ocorre a entrada de efluentes não tratados e poluentes nos ambientes aquáticos, fatores responsáveis pelo comprometimento da qualidade da água (BERE; TUNDISI, 2012; SILVA et al., 2017). Conforme o Decreto Estadual nº 10.755/77, às águas da porção superior do rio Monjolinho são enquadradas na Classe 02, sendo destinadas ao consumo humano e irrigação de culturas agrícolas.

Nessa bacia predominam os Latossolos (Vermelho e Amarelo) e a vegetação nativa é composta por Cerrado e Floresta Semidecídua (SILVA et al., 2016). O clima da região é classificado como tropical de altitude (marcado por um inverno seco e um verão chuvoso), a temperatura média é de 21,5 °C e a chuva anual gira em torno de 1.316,6 mm (EMPRESA. . . , 2021). Já a estação de amostragem de água, pode ser classificada como um rio de terceira ordem (classificação de Strahler).

6.3 FORMA DE ANÁLISE DE RESULTADOS

6.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é básica e essencial na área de materiais, pois permite obter informações estruturais a respeito do material estudado. Dentre as mais diversas informações que podem ser obtidas pela técnica, podem ser destacadas a identificação de estruturas cristalinas, a formação de materiais monofásicos ou polifásicos, a ordem à longo alcance (material amorfo ou cristalino), tamanho do cristalino, parâmetros de rede, densidade de deslocamento e tensão residual (AMEH, 2019; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por um Difrátômetro

de Raio X de marca Rigaku, modelo D_{Max}2500PC, Japão. O equipamento foi operado nas condições de 40 KV e 150 mA, a radiação utilizada para as medidas foi a do Cu-K α ($\lambda = 1,5406$). Foi empregada varredura no intervalo de 2θ de 10° a 110° . Os difratogramas dos pós foram comparados com os padrões de difração segundo as fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Data) com No.: 417469, No.: 82079 e No.: 181730 referentes aos materiais Ag₃VO₄ (monoclínico), AgVO₃ (monoclínico) e Ag⁰ (cúbico) respectivamente (DINNEBIER et al., 2007; ROZIER et al., 1996; CHEN et al., 2011).

6.3.2 Refinamento Rietveld

O método Rietveld consiste na utilização de refinamento de mínimos quadrados para que se consiga o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o padrão de difração calculado (YOUNG, 1995). O método permite obter informações relativas a estrutura do material, quantificação de fases presentes, e informação composição, tensão na estrutura, tamanho do cristalito, deformação, parâmetros da rede e grupo espacial, fração amorfa ou desordem local (WILL, 2005).

Uma forma de se avaliar numericamente tal ajuste é por meio de alguns indicadores, como valores dos Rs: R_{wp} (*weighted-profile R*), que em relação aos dados obtidos via raios X, este indicador apresenta valores altos, cerca de 10%, mas que devem ser minimizados; o valor R_{exp} (*expected*) reflete a qualidade dos dados; χ^2 , que é uma razão entre R_{wp} e R_{exp} e tal razão deve se aproximar do valor igual a 1 (MCCUSKER et al., 1999). Outros indicadores quantitativos podem contribuir para esta avaliação, mas, embora dados quantitativos sejam importantes para serem acompanhados, a observação do ajuste entre o padrão calculado e o padrão observado e a interpretação química do resultado devam ser ainda mais significantes para avaliar o refinamento (MCCUSKER et al., 1999).

Para realizar o refinamento Rietveld, foi utilizado o *software* GSAS-II (*General Structure Analysis System*) (TOBY; DREELE, 2013). Para o refinamento das amostras deste trabalho, padrões difratométricos obtidos do banco de dados ICSD foram utilizados.

6.3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman (micro-Raman)

A análise consiste no espalhamento inelástico da luz visível sobre o material, por meio da qual se verifica modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim a identificação de informações sobre as estruturas dos cristais, simetria/assimetria molecular e ordem a curto alcance (BAHFENNE et al., 2011; KITAJIMA, 1997; YOGI et al., 2018).

As medidas de espectroscopia Raman (micro-Raman) foram realizadas, à temperatura ambiente, em uma região entre 50 à 1200 cm^{-1} , com o auxílio de um

espectrômetro Micro-Raman iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão), acoplado com um detector CCD e equipado com um *laser* de He-Ne (Melles Griot, EUA) operado com uma fonte de excitação de $\lambda = 633$ nm e potência máxima de 200 mW.

6.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material foi caracterizado morfologicamente por intermédio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM), empregando o equipamento Carl Zeiss (Alemanha), modelo Supra 35-VP operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV equipado com detector “*in lens*”, o que permite maior resolução para altas magnificações.

As amostras para análise pelas técnicas de microscopia foram preparadas por meio da dispersão ultrassônica dos pós em água destilada, seguida da deposição destas em substrato de silício e secagem em estufa. Tais substratos contendo as amostras foram aderidos por meio de uma fita de carbono ao porta-amostra de alumínio e contatos elétricos foram realizados entre as placas de silício e os porta-amostras com tinta a base de prata.

6.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica pode ser utilizada para o estudo da nanoestrutura do material, através da obtenção de imagens por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) possibilitando extrair informações referentes à cristalinidade das partículas (defeitos cristalinos, planos cristalinos e fases presentes na região examinada – suporte à DRX) (FULTZ; HOWE, 2007). As medidas foram feitas pelo equipamento Philips, modelo CM 200, que apresenta acoplado espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDSX), permitindo uma análise química de forma pontual.

Para análise, as grades metálicas com presença de película de carbono utilizadas são introduzidas e retiradas durante 15 vezes no solvente acetona, 30 vezes no solvente clorofórmio, 15 vezes no solvente acetona e 5 vezes no solvente clorofórmio. Após esse procedimento, a grade é submersa em um frasco que contém a amostra dispersa em água. Após retirar a grade e aguardar a sua secagem, a grade é armazenada e, posteriormente, analisada.

A técnica pode ser utilizada para o estudo da nanoestrutura do material, através da obtenção de imagens por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) possibilitando extrair informações referentes à cristalinidade das partículas (defeitos cristalinos, planos cristalinos e fases presentes na região examinada – suporte à DRX) (FULTZ; HOWE, 2007). As medidas foram feitas pelo equipamento Philips, modelo CM 200, que apresenta acoplado espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDSX), permitindo uma análise química de forma pontual.

O microscópio eletrônico de transmissão FEG de marca e modelo FEI

Tecnai G² F20 foi operado à 200 kV, cujo equipamento de detectores de EDSX permitiu a realização de mapeamento elementar dos elementos constituintes na amostra. O microscópio é equipado com dispositivos que permitem a realização de EELS (espectroscopia de perda de energia de elétrons) e de imagens de MET convencional (Campo claro, Campo escuro e Difração) e imagens de alta resolução (HRTEM).

6.3.6 Espectroscopia UV-Vis

As medidas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos pós de ortovanadato de prata e seus compósitos foram realizadas por meio de um equipamento da marca Varian (Estados Unidos), modelo Cary 5G, à temperatura ambiente e programado para o modo de reflectância difusa. As medidas dos pós foram realizadas com auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2 % de refletância (preto) e 60 % de refletância (branco), e utilizando comprimentos de ondas na faixa de 200 nm à 800 nm (LABSPHERE, 2021). A técnica utilizada permite obter informações a respeito da estrutura eletrônica, como o valor do *band-gap* do material.

De acordo com (WOOD; TAUC, 1972), a energia referente ao *band-gap* está relacionada com a absorvância e a energia dos fótons pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu = A_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (6.5)$$

onde A_1 é uma constante, h é a constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência (s^{-1}), α é a absorvância (m^{-1}), E_{gap} é a energia referente ao *band-gap*, n é uma variável que pode assumir os valores 1/2, 2, 3/2 ou 3 se o material possuir uma transição eletrônica permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta respectivamente.

Considerando que a técnica de obtenção do espectro UV-Vis é a partir do modo reflectância difusa (R_∞), a função de refletância ou função de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ (TOLVAJ et al., 2011) deve ser utilizada. A função $F(R_\infty)$ é calculada da seguinte forma segundo esses autores:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (6.6)$$

A estimativa da energia de *band-gap* é experimentalmente estimada pela transformação de medidas de reflectância difusa por meio da função de KUBELKA e MUNK (TOLVAJ et al., 2011). Uma vez que a amostra sólida na forma de pó espalha a luz em todas as direções, é possível obter a Equação 6.7 (PEREIRA, 2019), que permite estimar os valores da energia do *band-gap*, E_{gap} , pela extrapolação linear dos gráficos $(F(R_\infty)h \cdot \nu)^{(1/n)}$ versus $h \cdot \nu$ (eV).

$$(F(R_{\infty}) h \cdot \nu)^{1/n} = A_2 \cdot (h \cdot \nu - E_{gap}) \quad (6.7)$$

sendo A_2 uma constante de proporcionalidade.

6.3.7 Bioensaios

A macrófita aquática flutuante *Ricciocarpus natans* foi a espécie utilizada para a condução dos bioensaios. Ao todo, foram realizados quatro tratamentos: (i) controle (sem adição do nanomaterial); (ii) quantidade de nanomaterial considerando o valor de referência estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para a prata; (iii) o dobro do valor adotado como referência (Tabela 6.4) e (iv) quantidade de nanomaterial considerando o valor de referência estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) com impedimento da transmissão de luz na água. O impedimento de luz se deu por meio do envolvimento da parte externa dos recipientes por cobertura de alumínio e adição de uma cobertura de acetato de vinila na parte superior destes do tratamento em questão.

TABELA 6.4 – Descrição dos tratamentos

TRATAMENTOS	DESCRIÇÃO
C0	Microcosmo contendo somente água do rio Monjolinho
C1	Microcosmo contendo água do rio Monjolinho e diluição de nano-objetos atendendo ao valor de referência*
C2	Microcosmo contendo água do rio Monjolinho e diluição de nano-objetos superior (2x) ao valor de referência*
C3	Microcosmo contendo água do rio Monjolinho e diluição de nano-objetos atendendo ao valor de referência* e com impedimento de radiação subaquática

*Resolução CONAMA n° 357/05 – Prata (0,01 mg/L)

Fonte: Próprio autor.

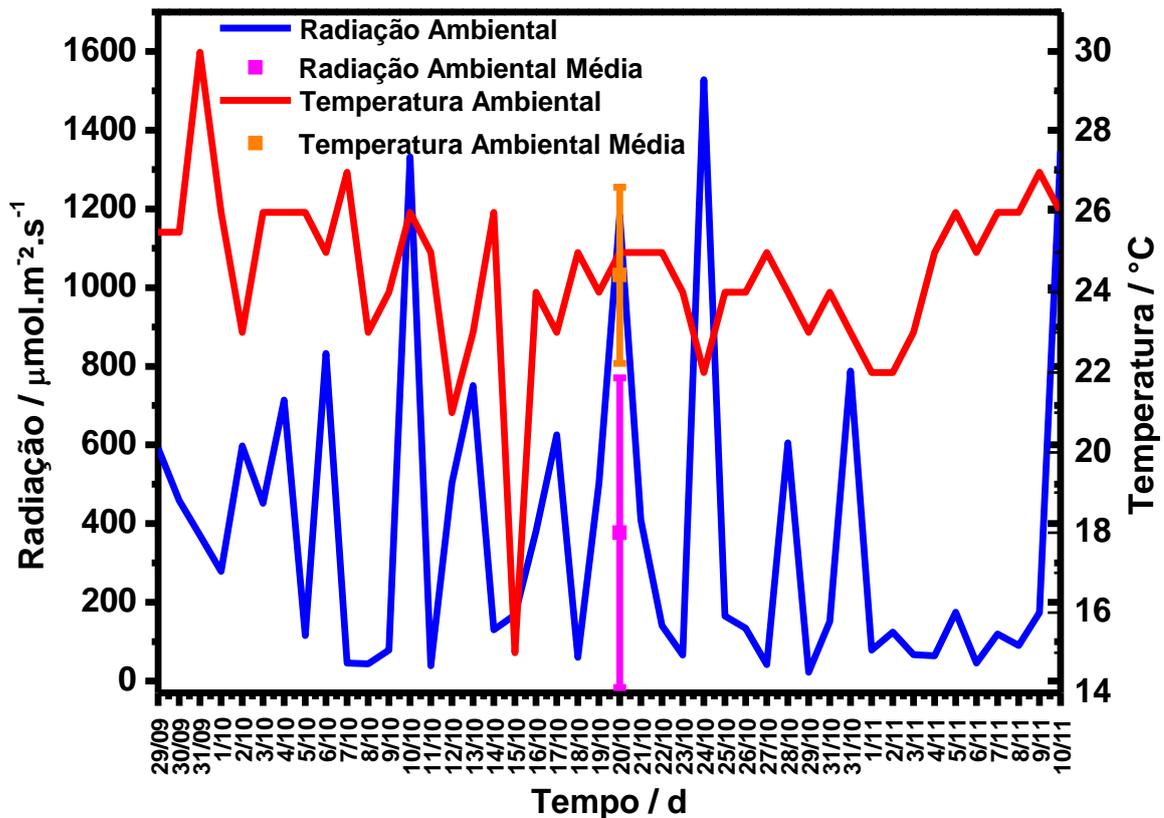
De acordo com a Resolução CONAMA n° 357/05, a concentração limite de prata no meio aquático deve ser equivalente à 0,01 mg/L. Ao considerar um recipiente de 1000 mL, a quantidade de massa de Ag_3VO_4 que satisfaz a concentração limite é de cerca de $1,355174 \times 10^{-5}$ g. Como é possível observar, a quantidade de massa e a precisão necessária se tornam inviáveis de serem produzidas em balanças de precisão encontradas em laboratórios comuns de química. Por este motivo, adotou-se o seguinte procedimento para a realização dos bioensaios.

Considerando todos os tratamentos, uma massa total de cerca de $1,6262 \times 10^{-4}$ g de Ag_3VO_4 foi pesada. A massa de ortovanadato de prata seria introduzida em um recipiente com 60 mL de água destilada. Contudo, devido ao valor da massa total estar próximo ao limiar da precisão da balança de precisão, optou-se por multiplicar a massa total e o volume de água por 4, garantindo a mesma concentração. Então, $6,5048 \times 10^{-4}$ g de Ag_3VO_4 foram introduzidos em um recipiente com 240 mL de água destilada. O material foi disperso com auxílio de um ultrassom de ponta de alta frequência (ColeParmer Ultrasonic Processor, modelo GEX 750, 750 watts, 20 kHz), que foi operado durante 15 minutos. Imediatamente após o término da etapa anterior, com auxílio de uma micropipeta, 5 mL e 10 mL da solução foram introduzidas em cada recipiente referente aos tratamentos que buscavam o valor de referência da Resolução CONAMA n° 357/05 e o dobro desta, respectivamente. Então, os recipientes utilizados em cada tratamento foram completados com água coletada do rio Monjolinho.

Em cada tratamento, foram selecionados 60 indivíduos saudáveis de *R. natans*, provenientes do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP (21°59'00,37"S; 47°52'47,42"O). Os indivíduos de todos os tratamentos foram alocados em 12 recipientes de borossilicato (Volume de 1000 mL) com 1000 mL de água do rio Monjolinho. Em cada recipiente, foram colocados 20 indivíduos de *R. natans*. Durante a condução do bioensaio, todos os indivíduos foram submetidos ao mesmo regime de iluminação (densidade de intensidade de radiação média de $377,2 \pm 393,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$) e temperatura média de $24,4 \pm 2,2$ °C, cujas variações em relação ao tempo de duração dos bioensaios (total de 42 dias) podem ser verificadas no gráfico da Figura 6.5.

Ao observar o gráfico da Figura 6.5, observa-se que as variações de temperatura e luminosidade em um ambiente natural são irregulares. Nota-se que, apesar das variações aleatórias deste período do ano, buscou-se se aproximar das condições reais que estes sistemas são submetidos.

FIGURA 6.5 – Variação da iluminância e da temperatura em relação ao período de duração dos bioensaios e suas respectivas médias e desvios padrões



Fonte: Próprio autor (2023).

Para avaliação da evolução de crescimento dos indivíduos foram registradas fotografias de todos os indivíduos de um mesmo bioensaio sobre papel milimetrado, à cada 7 dias. A partir das imagens obtidas, foi possível avaliar a alteração de área das macrófitas durante o período de experimento por meio do software ImageJ. A partir dos dados obtidos, foi possível realizar cálculos estatísticos (média e desvio padrão) para cada um dos bioensaios realizados, cujos resultados são evidenciados na seção de "Resultados". Somado à isto, buscou-se avaliar uma possível interferência das nano-objetos no crescimento de *R. natans*, o que demandou o emprego de um modelo matemático (Equações 3.1 e 3.2), adotado por (BIANCHINI et al., 2010).

$$\frac{dN}{dt} = \mu \left(1 - \frac{N}{K}\right) \quad (6.8)$$

Onde: N = área ocupada pelos indivíduos (cm²), μ = coeficiente de crescimento (dia⁻¹), K = capacidade suporte de incremento da área ocupada pelos indivíduos em função da área suportada pelos recipientes e t_d = tempo de duplicação (dia).

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (6.9)$$

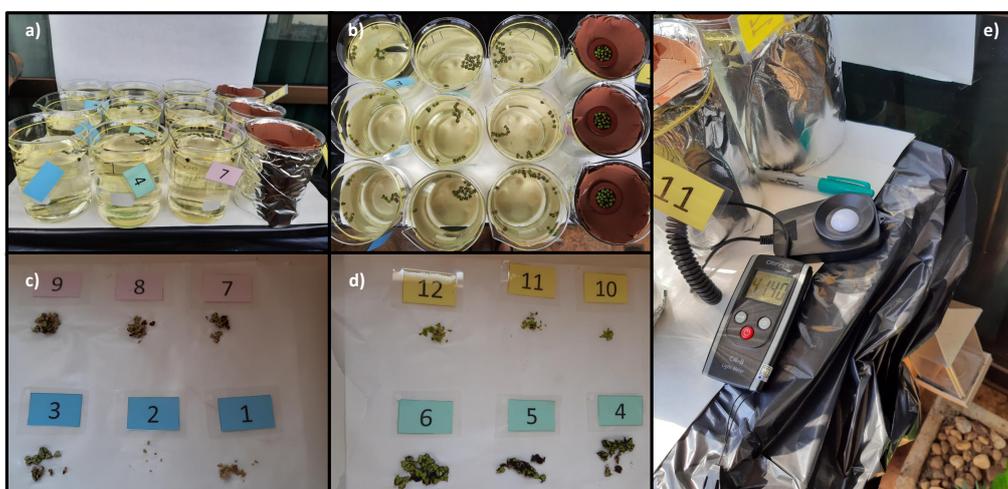
A fim de se obter uma análise estatística adequada em relação aos dados obtidos, houve a necessidade de se verificar o ajuste da distribuição de dados à normalização (NORMAN; STREINER, 2007), visto que este comportamento de distribuição de dados é presumido no teste estatístico utilizado, a ANOVA (TORMAN et al., 2012).

Considerando que a eficiência no processo de avaliação da normalidade dos dados é interferida pelo tamanho amostral, o teste estatístico de Shapiro-Wilk é escolhido para realizar a análise dos dados deste trabalho, em razão de este ser adequado para um tamanho de amostragem pequeno conforme ocorre neste trabalho (MIOT, 2017).

Após a análise de normalidade dos dados, o teste estatístico ANOVA foi utilizado a fim de se obter uma comparação e verificar se há uma diferença estatística significativa entre os tratamentos C0, C1, C2 e C3 utilizando um nível de significância de 5%. Com a finalidade de se identificar par a par entre os tratamentos se há diferença estatística, teste de comparação de Tukey foi realizado para o mesmo valor de nível de significância. Ambos os testes estatísticos foram realizados utilizando o software livre PAST (Paleontological Statistics Software Package) 4 (HAMMER et al., 2001).

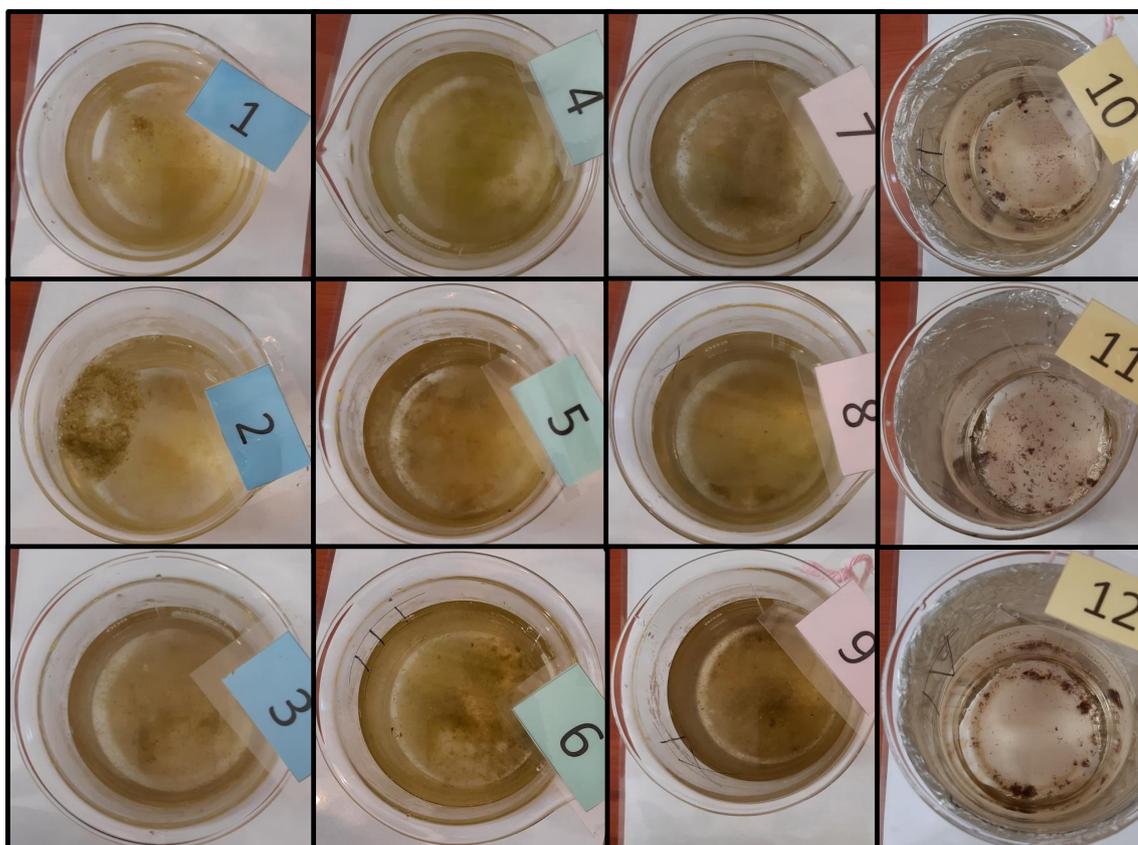
A seguir, apresentam-se as Figuras 6.6 e 6.7, que apresentam as imagens dos componentes relacionados aos bioensaios realizados, em 6.6 a) e b) e e), as respectivas massas secas das macrófitas após a realização do experimento, em 6.6 c) e d), e as imagens dos recipientes após a finalização dos bioensaios sem a presença das macrófitas, em 6.7.

FIGURA 6.6 – Imagens dos componentes (recipientes de borosilicato com/ sem a cobertura de alumínio, luxímetro digital AK305 (AKSO) e termômetro de mercúrio) utilizados nos bioensaios realizados, em a), b) e e), e as respectivas massas secas das macrófitas após a realização do experimento, em c) e d)



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 6.7 – Imagens, sem a presença das macrófitas, dos recipientes utilizados nos tratamentos C0 (1,2 e 3), C1 (4, 5 e 6), C2 (7, 8 e 9) e C3 (10, 11 e 12) após a finalização dos 12 bioensaios



Fonte: Próprio autor (2023).

De acordo com a Figura 6.7, é possível notar a presença de turbidez biogênica (CICERELLI, 2013) nos bioensaios dos tratamentos Controle, C1 e C2. O desenvolvimento de organismos fitoplanctônicos se deve às condições apropriadas nestes bioensaios, como a possibilidade de interação com as ondas eletromagnéticas de uma fonte natural, água, temperatura e recursos. Ao observar os três recipientes associados ao tratamento C3, revela-se aspectos distintos em relação à água, como um grau menor de turbidez, conseqüentemente um grau maior de transmissividade de radiação, e concentração maior de componentes em uma determinada região do espaço (fundo do recipiente), o que evidencia a ausência destes organismos, mostrando o papel fundamental da radiação na presença destas espécies biológicas nos bioensaios.

6.3.8 Simulação Computacional

As propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas do $\alpha\text{-Ag}_3\text{VO}_4$ e $\beta\text{-AgVO}_3$ foram investigadas empregando cálculos de mecânica quântica no âmbito da Teoria do Funcional Densidade com funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1988; LEE et al., 1988) melhorado por interações de dispersão Grimme-D3 (GRIMME

et al., 2010) conforme implementado em Código CRISTAL17 (DOVESI et al., 2018). O conjunto de base de todos os elétrons 8-411d1 foi usado para o oxigênio, 86-411d4G para V, e os pseudopotenciais de núcleo pequeno Hay e Wadt (HAYWSC) 311d31G para Ag (BREDOW et al., 2006; APRÀ et al., 1991; MACKRODT et al., 1993). A integração eletrônica sobre a Zona de Brillouin (ZB) foi realizada usando uma malha de 6x6x6 Monkhorst-Pack k-point (MONKHORST; PACK, 1976) (MONKHORST; PACK, 1976). Conjunto de cinco limitantes (ITOL) definidos para 8, 8, 8, 8 e 14 controlou a precisão dos cálculos de Coulomb e integrais de troca de acordo com critérios de sobreposição, isto é, quando a sobreposição entre dois orbitais atômicos é menor que 10^{-ITOL} . O limite de convergência de campo autoconsistente (SCF) na energia total foi definido como 10^{-8} Hartree, enquanto o gradiente quadrático médio (RMS), deslocamento RMS, gradiente máximo e deslocamento máximo foram definidos para $3 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \cdot 10^{-3}$, $4,5 \cdot 10^{-4}$ e $1,8 \cdot 10^{-3}$ u.a., respectivamente. O arquivo .cif utilizado para a otimização de geometria foi produzido pelo método Rietveld da amostra de ortovanadato de prata sintetizada à 64 minutos.

As frequências vibracionais no ponto- Γ com aproximação harmônica foram calculadas para a geometria otimizada através da diagonalização da matriz hessiana de massa ponderada, enquanto as intensidades Raman relativas para pós policristalinos foram calculadas explorando a matriz densidade da energia orbital ponderada baseada na solução autoconsistente de Equações de Hartree-Fock/Kohn-Sham Acopladas Perturbadas de primeira e segunda ordem (CPHF/KS) para a resposta eletrônica a campos elétricos externos na geometria de equilíbrio (MASCHIO et al., 2013; PASCALE et al., 2004; ZICOVICH-WILSON et al., 2004). Além disso, as propriedades eletrônicas foram avaliadas através do valor de *band-gap* e da densidade de estados (DOS) obtidos no código CRISTAL17 (DOVESI et al., 2018). Para identificar e avaliar a natureza das interações químicas entre os átomos pertencentes à estrutura, a análise topológica da densidade eletrônica $\rho(r)$ foi obtida usando o código TOPOND (GATTI; CASASSA, 2013). Para atingir este objetivo, foram analisados os pontos críticos (3,-1), que correspondem a ligações em um cristal na teoria de Bader (BADER, 1994). Para obter uma análise da distribuição de carga nos átomos presentes na estrutura, foram realizadas as teorias de Mulliken, Hirshfeld e Bader e análises de mapas bidimensionais de diferença de densidade eletrônica.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

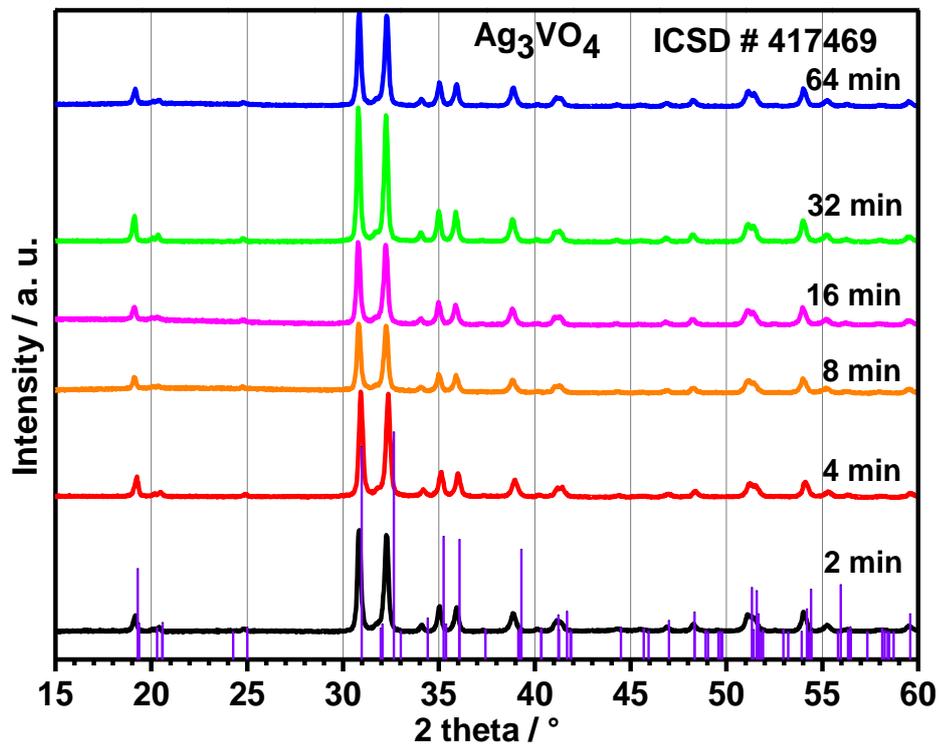
7.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica bastante utilizada para extrair informações à longa distância do material objeto de estudo. A técnica proporciona extrair informações relativas ao grau de cristalinidade, formação de materiais monofásicos ou polifásicos, identificação da estrutura cristalina, tamanho de cristalito e etc. (AMEH, 2019; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

De acordo com a literatura, à temperatura ambiente, o ortovanadato de prata apresenta estrutura cristalina do tipo monoclinica (CLOET et al., 2012a; VALI et al., 2020). Esta estrutura apresenta grupo espacial C_2/c , simetria do grupo pontual de C_{2h} (2/m) e quatro unidades de fórmula molecular por unidade de célula ($Z=4$) (ALBRECHT et al., 2007; CLOET et al., 2012a).

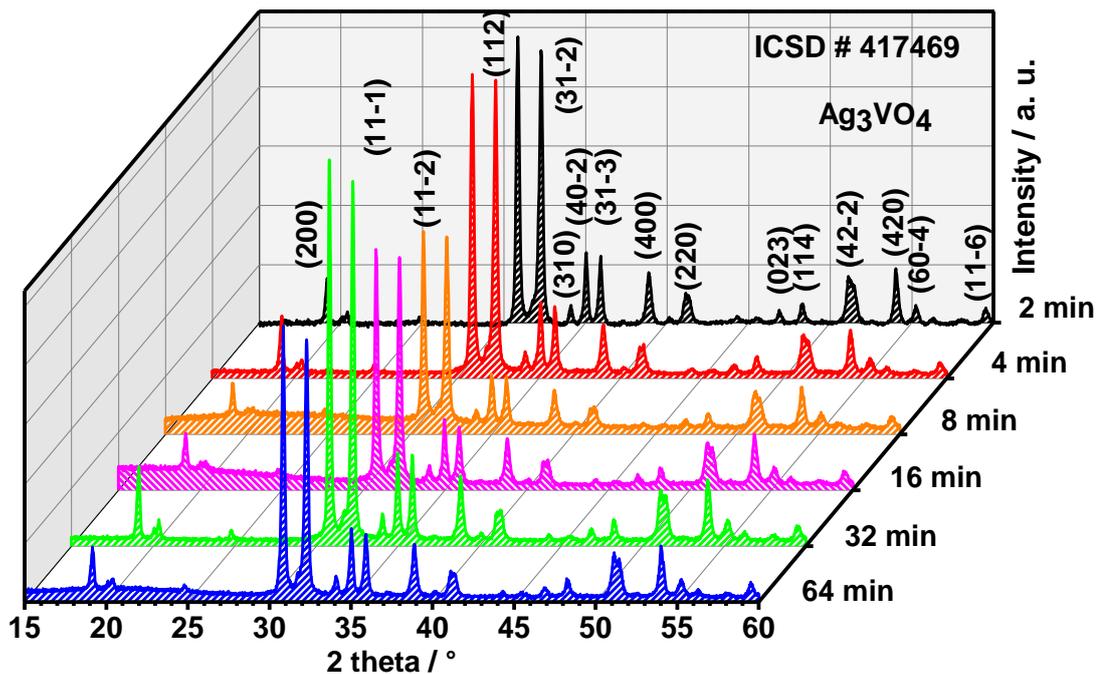
A Figura 7.1 mostra os padrões de difração de raios X para as amostras de Ag_3VO_4 obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas variando-se o tempo de síntese do sistema reacional. As Figuras 7.1 e 7.2 evidenciam que todos os difratogramas correspondem a esta configuração do ortovanadato de prata, cujos picos de difração foram todos indexados em acordo com a ficha cristalográfica No. 417469 do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para este material e estão deslocados para ângulos menores em relação à ficha cristalográfica. As indexações significam que não há a presença detectável de fases secundárias nas amostras, o que significa que, assim como objetivado, houve a obtenção do Ag_3VO_4 na forma monofásica.

FIGURA 7.1 – Padrões de DRX dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.2 – Padrões de DRX dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese com planos cristalográficos indexados

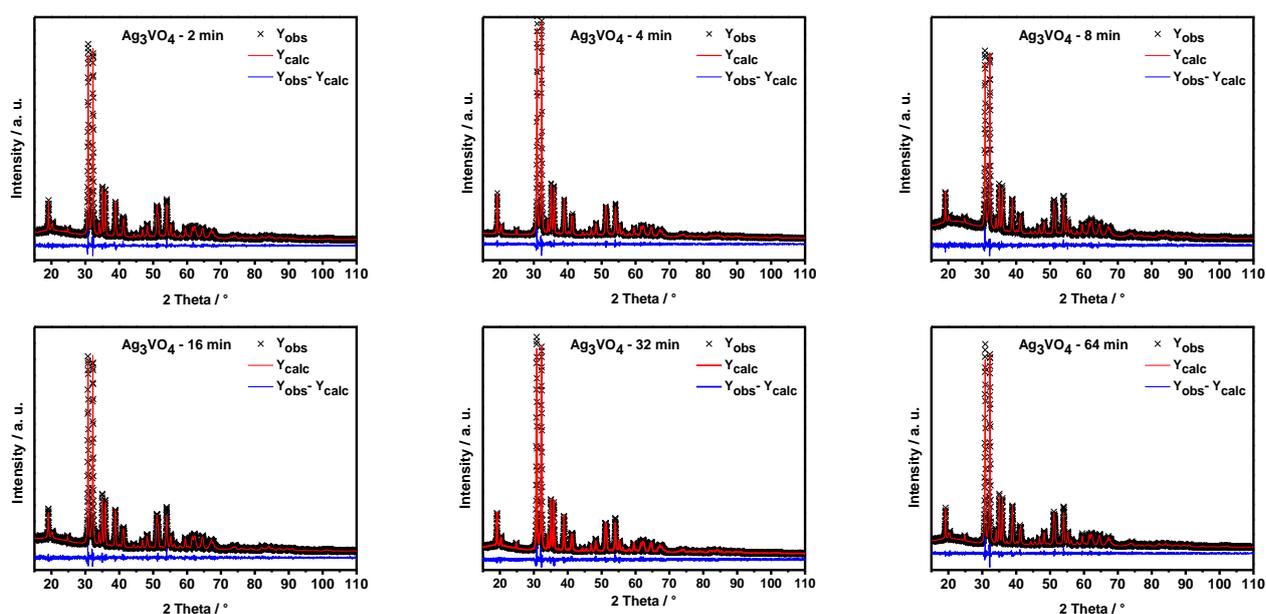


Fonte: Próprio autor (2023).

Os picos de difração de raios X podem sofrer alargamento devido à três razões principais: a primeira é relacionada à efeitos instrumentais, como focagem imperfeita; a segunda está relacionada à diminuição do tamanho dos cristalitos para a escala nanométrica; e ao aumento da tensão de rede (SURYANARAYANA; NORTON, 1998). Os difratogramas apresentam um comportamento em que os picos são bastante estreitos e definidos, o que, inicialmente, seu estreitamento pode estar relacionado às causas mencionadas acima, e, portanto, podem simbolizar uma organização elevada à longo alcance (SCZANCOSKI, 2011). Outro aspecto que permite ser observado em relação aos difratogramas é a apresentação de uma diferença pouco significativa entre os difratogramas, o que sugere que a variação desta variável - o tempo de síntese - não promove mudanças estruturais substanciais à longas distâncias no material. Para confirmar os resultados mencionados acima, o refinamento estrutural por meio do método Rietveld, que baseia-se na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural, foi realizado usando um programa de análise de dados cristalográficos, o GSAS-II (TOBY; DREELE, 2013).

Informações relativas a estrutura do material foram obtidas de forma mais detalhada por meio do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A Figura 7.3 ilustra gráficos de refinamento de Rietveld das estruturas de Ag_3VO_4 formadas variando o tempo de síntese. A partir das legendas é possível observar que estes consistem na diferença ($Y_{obs} - Y_{calc}$) entre o padrão observado (Y_{obs}) em relação ao padrão calculado (Y_{calc}), de forma que é possível observar estas diferenças por meio da linha contínua abaixo dos difratogramas, em azul. Os dados obtidos de todas as amostras por este método foram listados na Tabela 7.1.

FIGURA 7.3 – Refinamento Ritveld dos pós de Ag_3VO_4 preparados por MHAM variando o tempo de síntese



Fonte: Próprio autor (2023).

Primeiramente, analisando todos os gráficos de refinamento de Rietveld produzidos utilizando-se a plataforma eletrônica GSAS-II (Figura 7.3), verifica-se que há uma correlação aceitável entre os padrões de difração observados e os calculados, assim como entre as intensidade e as posições dos picos de Bragg. Além disso, não foram observados picos relacionados a fases secundárias, evidenciando a formação monofásica destes materiais pelo método utilizado, confirmando os resultados apresentados pelos difratogramas mostrados nas Figuras 7.1 e 7.2. Para a realização destes refinamentos, utilizou-se de padrões difratométricos obtidos da ficha cristalográfica ICSD No 417469.

A qualidade do refinamento estrutural é geralmente examinada usando-se os valores de R_{wp} , R_F^2 , S e χ^2 reduzido (SANTOS, 2012). A Tabela 7.1 apresenta estes valores obtidos para os refinamentos realizados: os dados relativos ao R_{wp} apresentem valores inferiores à 10%, indicando que há uma convergência elevada entre os difratogramas calculado e observado; χ^2 reduzido apresenta valores muito próximos de 1, o que de acordo com a subseção 6.3.2, é o valor que um refinamento adequado deve se aproximar; assim com χ^2 reduzido, o valor de S deve se aproximar do valor igual à 1, já que representa o limite de aproximação do difratograma calculado em relação ao observado experimentalmente (SANTOS, 2012); R_F^2 é outro indicador que reflete a qualidade do refinamento, de forma que este é baseado nas intensidades de Bragg (SANTOS, 2012). Nota-se que tais coeficientes apresentam valores que indicam que os refinamentos realizados são adequados, o que permite reforçar os resultados obtidos pelas análise de DRX.

TABELA 7.1 – Indicadores da qualidade dos refinamentos para as amostras de Ag_3VO_4 :

R_{wp} (em %), χ^2 reduzido, $S=R_{wp}/R_{exp}$ e R_F^2 (em %)

Amostra	R_{wp}	χ^2 reduzido	$S=R_{wp}/R_{exp}$	R_F^2
2m	8,67	1,14	1,07	2,60
4m	9,11	1,04	1,02	2,20
8m	8,18	1,02	1,01	3,13
16m	8,56	1,12	1,06	3,79
32m	8,64	1,30	1,14	2,74
64m	9,05	1,10	1,05	2,68

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 7.2, os parâmetros de rede relacionados aos ângulos da célula unitária revelam que não há alteração substancial entre as amostras, e que seus valores concordam com o valor fornecido pela ficha cristalográfica citada. Em relação aos outros três parâmetros de rede (a,b e c), nota-se que não há um

comportamento de variação bem definido, mas apresentam valores próximos entre si e superiores ao apresentado pela ficha cristalográfica, o que sugere uma expansão da célula unitária para as amostras sintetizadas produzidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O resultado pode sugerir que os átomos podem estar experimentando distorções na rede, de modo que não alteram os parâmetros de rede angulares, mas estejam experimentando a alteração da posição de equilíbrio entre os átomos. Além disso, os resultados obtidos apontam para uma maior diferença nos parâmetros de rede *a* e *c* entre os dados experimentais deste trabalho e o fornecido pela ficha cristalográfica, o que pode indicar expansão maior da rede nestes dois eixos. Em relação aos dados teóricos obtidos, nota-se que convergem adequadamente em relação aos dados experimentais.

A microtensão associada aos cristalitos ocorre de maneira que tensões compressivas e de tração existam de forma concomitante (LU, 1996). Esse efeito contribui para o alargamento dos picos no difratograma de forma que não há indução de seus deslocamentos (LU, 1996). A microtensão pode ter origem a partir de defeitos impostos (vacância, expansões e contrações térmicas e etc.) pelos métodos reacionais nos materiais (LU, 1996). Em relação aos dados, nota-se que os tempos de síntese de 32 e 64 minutos produziram menor microtensão, o que pode significar um alívio nas tensões na rede devido ao maior tempo de síntese. Em relação aos tempos de 2 à 16 minutos sob irradiação de micro-ondas, nota-se que estas amostras apresentam valores superior de microtensão, o que pode sugerir uma presença maior de tensões de tração e compressão devido ao acúmulo destas, por ação das transformações de fases ocorridas e o fornecimento baixo de energia térmica e tempo para permitir um alívio das tensões na rede.

Na seção 2.2, foi mencionado que há uma equação que permite a estimativa da profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas micro-ondas no reator. Embora fosse interessante utilizá-la para verificar se houve aquecimento volumétrico do sistema durante a síntese, existem fatores que influenciam significativamente na penetração da radiação e que poderia acarretar em uma conclusão bastante equivocada. Na mesma seção, é explicado que a temperatura e os íons possuem papéis fundamentais neste tipo de processo: o aumento da temperatura age permitindo maior grau de penetração na água, enquanto que a adição de íons realiza o efeito inverso.

Segundo HORIKOSHI; SERPONE (2013a), a água líquida pode atingir uma profundidade de penetração de cerca de 1,8 cm, 3,1 cm e 5,4 cm à temperatura ambiente (25 °C), 50 °C e 90 °C respectivamente. Considerando estes dados, o aquecimento inicial atinge maior parte do volume, mas não sua totalidade, e, ao atingir valores de temperatura menores que 50 °C, as micro-ondas apresentam a capacidade de penetração em todo o volume do reator. Contudo, o mesmo trabalho mostra que à temperatura ambiente e à 90 °C, a profundidade de penetração das micro-ondas na água atinge valor de cerca de 0,5 cm e 0,4 cm, respectivamente, ao adicionar 0,25M

de NaCl na água. Se considerar que todos os íons Ag^+ e VO_4^{3-} adicionados a solução tenham participado da formação do cristal, e que todos os íons restantes na solução são os íons Na^+ e NO_3^- , obtêm-se uma solução de cerca de 0,15M. Embora não haja um valor de penetração da água referente a este tipo de sistema, é razoável afirmar que a penetração na água deve ser reduzida pela presença destes íons em solução. Desta forma, não é possível afirmar que houve garantia do aquecimento volumétrico do sistema reacional pelas micro-ondas durante as sínteses realizadas neste trabalho. Neste sentido, gradientes térmicos e outros efeitos ocasionados pela heterogeneidade no aquecimento, juntamente com a rápida formação do material antes do uso da radiação micro-ondas, a transição de fase ocorrida à 110°C e outros fatores podem ter permitido a inserção de tensões na rede correspondentes aos valores obtidos para as amostras de 2m, 4m, 8m e 16m.

Os resultados do refinamento Rietveld permitem observar que a variação no tempo de síntese utilizada não influenciou na variação significativa no tamanho dos cristalitos formados, e que os valores referentes ao tamanho do cristalito para as amostras estão dentro de uma faixa de valores que compreende entre 53 e 65 nanômetros. Neste sentido, o resultado aponta que energia térmica não foi utilizada para promover o crescimento dos cristalitos, mas pode ter sido utilizada para agregar partículas e promover transformações estruturais nestas, como as citadas. Além disso, o resultado indica a formação de nanomaterial.

Deve-se salientar que aproximações (modelo de tamanho de domínio isotrópico, etc.) são utilizadas na realização dos refinamentos, o que pode provocar variações entre as amostras e distorções em relação aos dados experimentais.

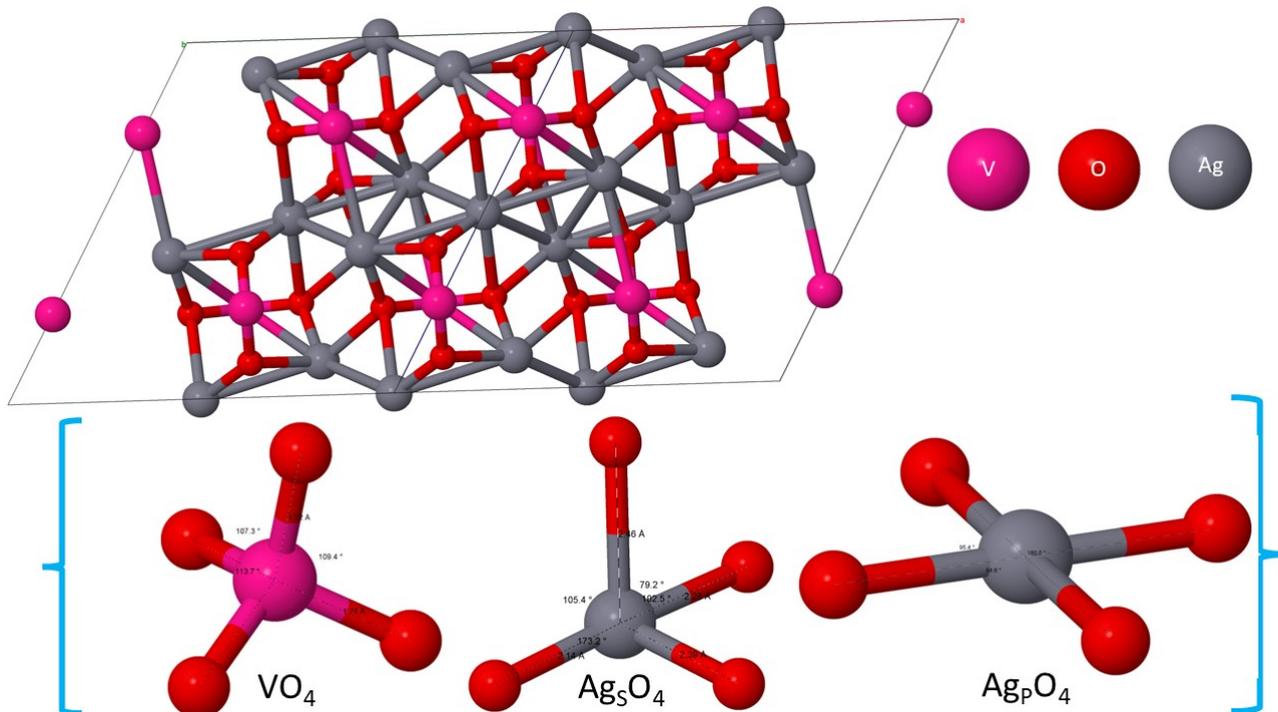
TABELA 7.2 – Dados dos parâmetros de rede (a,b e c em Å e γ em °), microtensão (em %), tamanho de cristalito (em μm) e volume da célula unitária (em Å³) obtidos pelo Refinamento Rietveld dos pós de Ag₃VO₄ preparados por MHAM variando o tempo de síntese, referentes a ficha cristalográfica ICSD No. 417469 e à simulações computacionais

Amostra	a	b	c	β	V	Micro tensão	Tamanho do cristalito
2m	10,299	4,988	10,243	116,05	472,791	2,566	0,059
4m	10,304	4,990	10,247	116,05	473,368	2,066	0,063
8m	10,309	4,992	10,250	116,06	473.856	2,413	0,053
16m	10,305	4,991	10,249	116,05	473.638	2,087	0,054
32m	10,315	4,996	10,260	116,03	475.076	1,477	0,065
64m	10,301	4,991	10,248	116,04	473.371	1,568	0,058
Teórico	10,009	4,978	10,530	117,95	463,474	-	-
ICSD 417469	10,267	4,981	10,224	116,0	469,99	-	-

Fonte: Próprio autor.

A Figura 7.4 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina monoclinica dos cristais de Ag₃VO₄ com as suas diferentes espécies de coordenação (clusters) obtidas por simulação computacional. Além dos dados ajustados por Rietveld obtidos, a Tabela 7.3 mostra as distancias entre os átomos nos clusters existentes no material calculados por simulação computacional.

FIGURA 7.4 – Estrutura cristalina monoclínica teórica referente ao material Ag_3VO_4 e seus poliedros de coordenação. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza, respectivamente



Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 7.3 – Distância (em Å) entre os átomos dos poliedros de coordenação do tipo gangorra ($\text{Ag}_S\text{-O}$), quadrado planar ($\text{Ag}_P\text{-O}$) e tetraedral (V-O) para o Ag_3VO_4 .

64m	Experimental- Rietveld	Teorico
$\text{Ag}_S\text{-O}$	2,208	2,136
	2,232	2,275
	2,312	2,387
	2,514	2,463
$\text{Ag}_P\text{-O}$	2,319	2,129
	2,631	2,755
V-O	1,696	1,716
	1,733	1,740

Fonte: Próprio autor.

A análise dos resultados da simulação computacional indicam que três tipos de clusters são os principais formadores da estrutura pelos átomos de V, Ag e

O: $[VO_4]$, em que os átomos de V estão coordenados por quatro átomos de oxigênio; e dois clusters $[AgO_4]$, em que é possível distinguir os átomos de prata, chamado de Ag(S) e Ag(P), e ambos são coordenados por quatro átomos de oxigênios. Além disso, os resultados revelaram que os clusters $[VO_4]$ são poliedros de geometria tetraedral e os clusters $[AgO_4]$ podem se apresentar na forma de dois poliedros, um poliedro do tipo gangorra ($Ag_S O_4$) e outro do tipo quadrado planar ($Ag_P O_4$), veja Figura 7.4.

Embora cada um dos átomos metálicos possuam quatro ligações químicas com os átomos de oxigênio, nota-se que estas interações possuem distâncias distintas, inclusive considerando dentro do mesmo e entre clusters de igual centro metálico, tais distâncias de ligações podem ser diferentes. No poliedro de coordenação do tipo gangorra, a prata realiza quatro diferentes ligações químicas, assim como apresenta distintos ângulos entre tais. O poliedro quadrado planar possui duas ligações químicas que são equivalentes a outras duas ligações químicas entre o átomos de prata e de oxigênio. O vanádio, assim como a prata presente no poliedro quadrado planar, apresenta duas distâncias de ligações químicas repetidas. As distâncias de ligação química entre os átomos de prata e oxigênio são maiores do que as distâncias entre os átomos de vanádio e oxigênio. As distorções presentes nos cluster ou poliedros de coordenação podem originar diferentes deformações nas ligações químicas, o que pode acarretar na influencia das propriedades do material (OLIVEIRA et al., 2016).

De acordo com a comparação entre os dados dos parâmetros de rede fornecidos pelo método Rietveld e por DFT, assim como entre as distâncias de ligação química entre átomos em diferentes poliedros de coordenação, nota-se que a simulação descreve bem a geometria do sistema. Além disso, os resultados do cálculo teórico contribuem para confirmar a produção de Ag_3VO_4 monofásico sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

As Figuras 7.5 e 7.6 mostram os padrões de difração de raios X para as amostras obtidas por meio da irradiação de laser pulsado em femtosegundo nas amostras de ortovanadato de prata obtidas anteriormente.

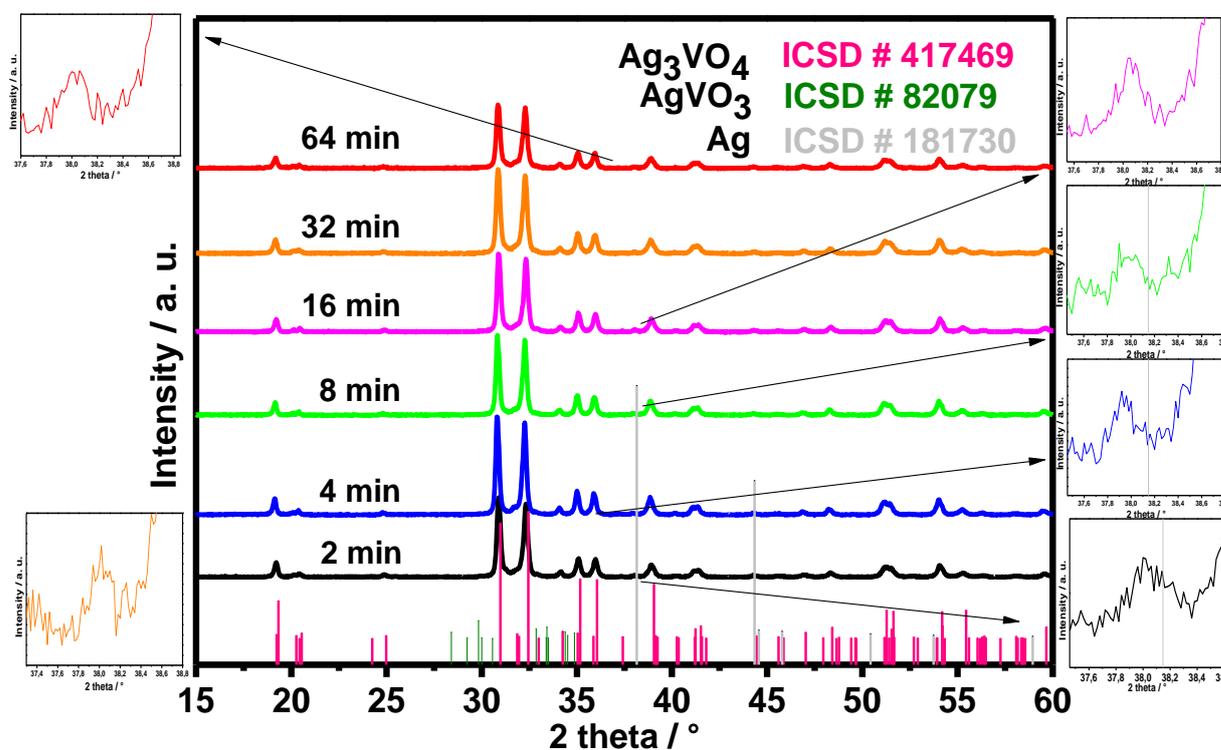
De acordo com ambas as Figuras e as observações durante o experimento, observa-se que, após a irradiação, há uma preservação da estrutura do ortovanadato de prata, de modo que este se apresenta como a estrutura majoritária nas amostras. Contudo, dissemelhantemente ao caso anterior, os difratogramas apresentam picos de difração de baixa intensidade associados à fases secundárias, mostrando que o resultado obtido após a irradiação não provoca a formação de material monofásico.

A Figura 7.5 contem regiões de aproximação referentes a presença do pico de difração correspondente à prata metálica, tal pico foi indexado em acordo com a ficha cristalográfica No. 181730. Tal pico pode ser observado com seu respectivo índice de Miller, em rosa. Além deste material secundário, há a observação da formação de uma segunda fase secundária, o $AgVO_3$. A presença desta fase pode ser notada,

na Figura 7.5, no pico de difração localizado em 2θ entre 29° e 30° , assim como na Figura 7.6, mas com a presença do seu respectivo índice de Miller. O pico detectado pode ser atribuído ao índice de Miller $(60\bar{1})$, em acordo com a ficha cristalográfica No. 82079 para o AgVO_3 , indicando sua existência em todas as amostras. O resultado evidencia a formação de prata metálica e de outra classe de vanadato de prata ao irradiar ortovanadato de prata com laser pulsado em femtosegundo.

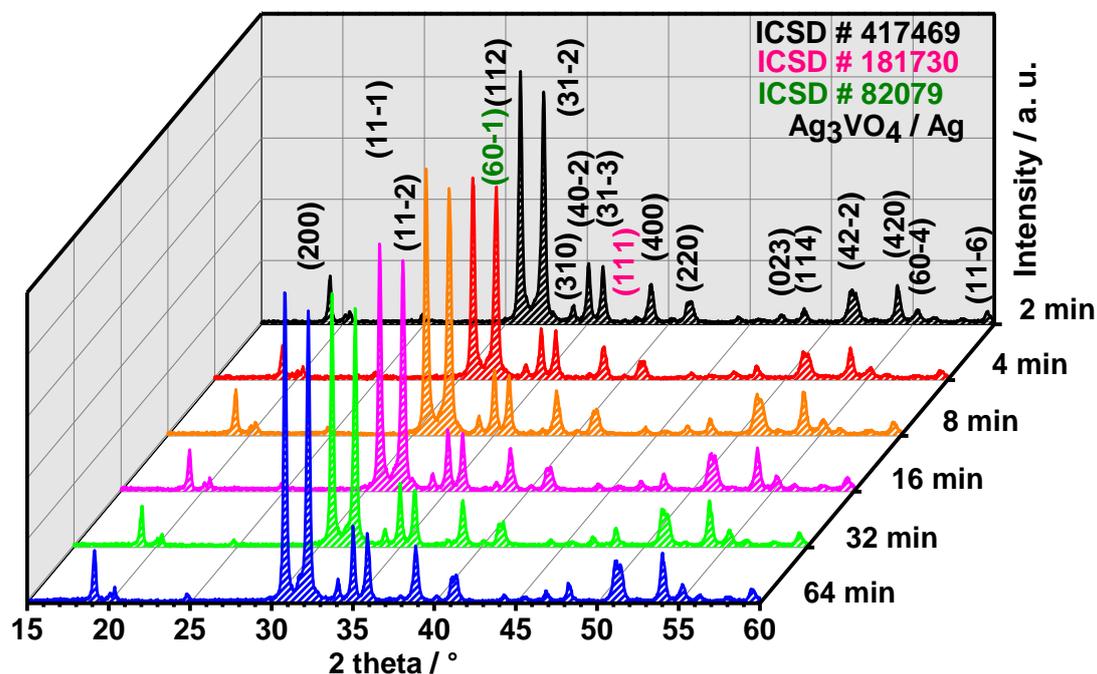
Este resultado é bastante significativo em relação à evidência de formação do compósito por meio deste método de síntese, o que é um dos objetivos principais deste projeto de pesquisa. Adicionalmente, em relação à formação da prata metálica e do AgVO_3 , sabe-se que a literatura reporta que a presença de fases secundárias são detectadas pela técnica de difração de raios X a partir de aproximadamente 3% (PEREIRA, 2019), o que significa que, para todas as amostras irradiadas, houve a produção de, ao menos, 3% de prata metálica e de AgVO_3 no material final. É válido lembrar que o processo de irradiação não penetra completamente a amostra, o que significa que parte do ortovanadato de prata não sofreu o processo de irradiação e mantém a integridade de sua estrutura.

FIGURA 7.5 – Padrões de DRX dos pós de Ag_3VO_4 / Ag preparados via irradiação de laser pulsado em femtosegundo em amostras de Ag_3VO_4



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.6 – Padrões de DRX dos pós de compósitos preparados via irradiação de laser pulsado em femtosegundo em amostras de Ag_3VO_4 com planos cristalográficos indexados



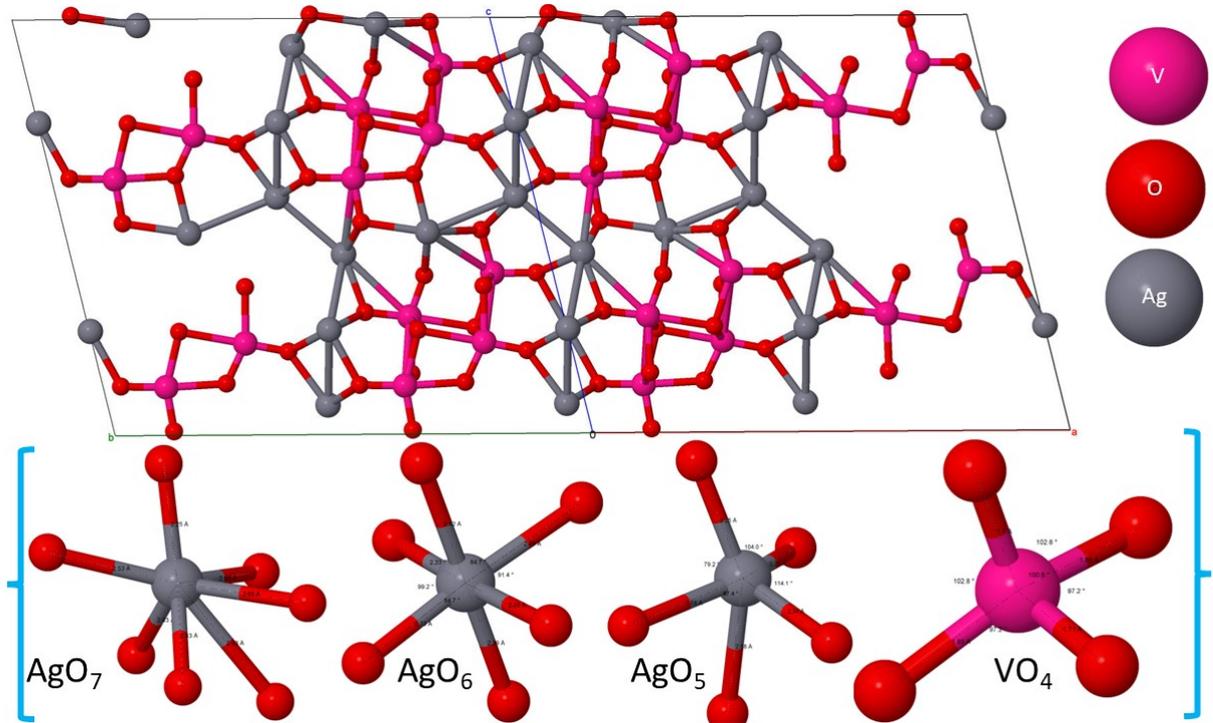
Fonte: Próprio autor (2023).

Adicionalmente, os resultados evidenciam, diante de mudanças poucas significativas entre os difratogramas, que o processo de irradiação por micro-ondas e à laser provocam transformações reprodutíveis à longo alcance. Além disso, os difratogramas apresentam comportamento cujo os picos são bastante estreitos e definidos, o que sugere uma organização elevada à longo alcance, assim como no caso dos ortovanadatos de prata sintetizados via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Como foi possível observar, houve a formação do compósito, contudo produziu uma segunda fase secundária, o AgVO_3 . Neste sentido introduz-se resultados de simulação computacional relacionados ao AgVO_3 a fim de trazer uma perspectiva em relação as mudanças promovidas pelo método utilizado e confirmar sua presença.

A Figura 7.7 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina monoclinica do AgVO_3 com as suas diferentes espécies de coordenação (clusters) obtidas por simulação computacional. Além disso, a Tabela 7.4 mostra as distancias entre os átomos nos clusters existentes no material calculados por simulação computacional neste trabalho e na literatura.

FIGURA 7.7 – Estrutura otimizada do AgVO_3 e seus poliedros de coordenação. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza, respectivamente



Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 7.4 – Dados dos parâmetros de rede (a,b e c em Å e γ em °), volume (em Å³), distâncias de ligação mínima e máxima (em Å) entre átomos nos poliedros de coordenação do AgVO₃ otimizado

	B3LYP-D3	OLIVEIRA et al. (2016)
a	17,998	18,677
b	3,550	3,692
c	8,114	8,148
β	103,523	105,040
Volume	504,075	-
AgO ₅	min: 2,253 max: 2,584	min: 2,372 max: 2,500
AgO ₆	min: 2,331 max: 2,480	min: 2,418 max: 2,461
AgO ₇	min: 2,245 max: 2,932	min: 2,254 max: 3,059
VO ₄	min: 1,656 max: 1,889	min: 1,707 max: 1,876

Fonte: Dados obtidos pelo próprio autor e extraídos de OLIVEIRA et al. (2016).

O β -AgVO₃ possui estrutura do tipo monoclinica e pertence ao grupo espacial Cm, à temperatura ambiente. A análise da coordenação local fornece que os átomos de vanádio são coordenados por quatro átomos de oxigênio para formar quatro tipos de estruturas tetraédricas [VO₄], cujas distancias de ligação e ângulos são distintos, enquanto os átomos de prata apresentam três coordenações, que correspondem a AgO_x / x = 5 (piramide quadrada), 6 (octaedral), e 7 (prisma trigonal encapuzado) e, além disso, ha dois tipos de estrutura para o AgO₅ (AgO₅₋₁-O e AgO₅₋₂-O).

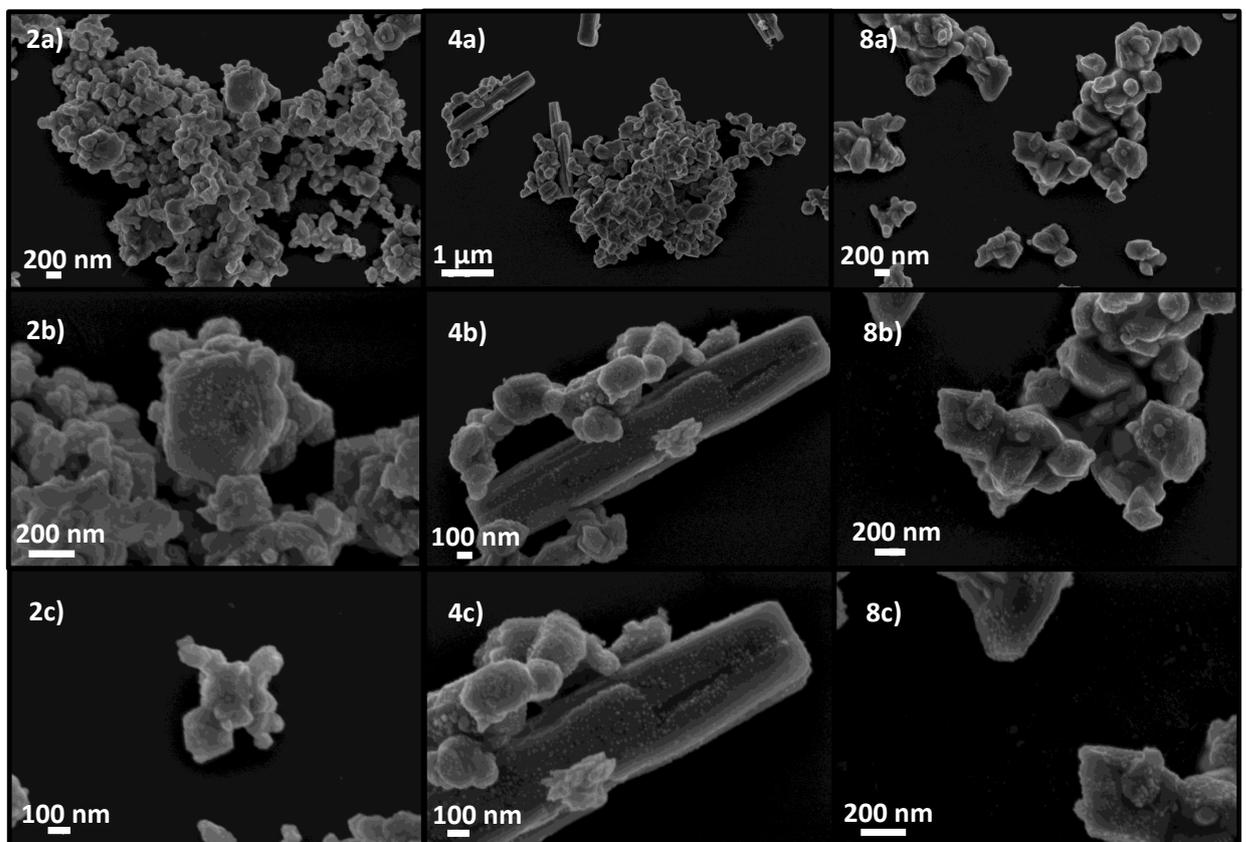
Nota-se que a estrutura do AgVO₃ apresenta volume superior ao Ag₃VO₄ e que ha a presença de diversidade maior de clusters na estrutura, cujas distancias de ligação química variam intra e interclusters de mesmo elemento químico central e as interações químicas entre os átomos de prata e oxigênio apresentam os maiores valores para a distancia. Os parâmetros estruturais de estrutura otimizada do AgVO₃ estão de acordo com a literatura.

7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os métodos de síntese do ortovanadato de prata e seus híbridos reportados pela literatura incluem síntese hidrotérmica de baixa temperatura com variação de tempo e sob várias condições (HUANG et al., 2009), metodologia de microemulsão otimizada (BELVER et al., 2013), reações de precipitação (HU; HU, 2007), reação de estado sólido (KONTA et al., 2003), método sonoquímica (NUALKAEW et al., 2016), eletrossíntese (VALI et al., 2020), e SILAR (CHEMELEWSKI et al., 2015). A utilização de diferentes métodos de síntese de um material acarreta em mudanças de suas características químicas e físicas e, conseqüentemente, de suas propriedades. Uma das técnicas mais fundamentais de análise de materiais é a microscopia, que pode contribuir para fornecer informações complementares importantes à DRX sobre a estrutura do material.

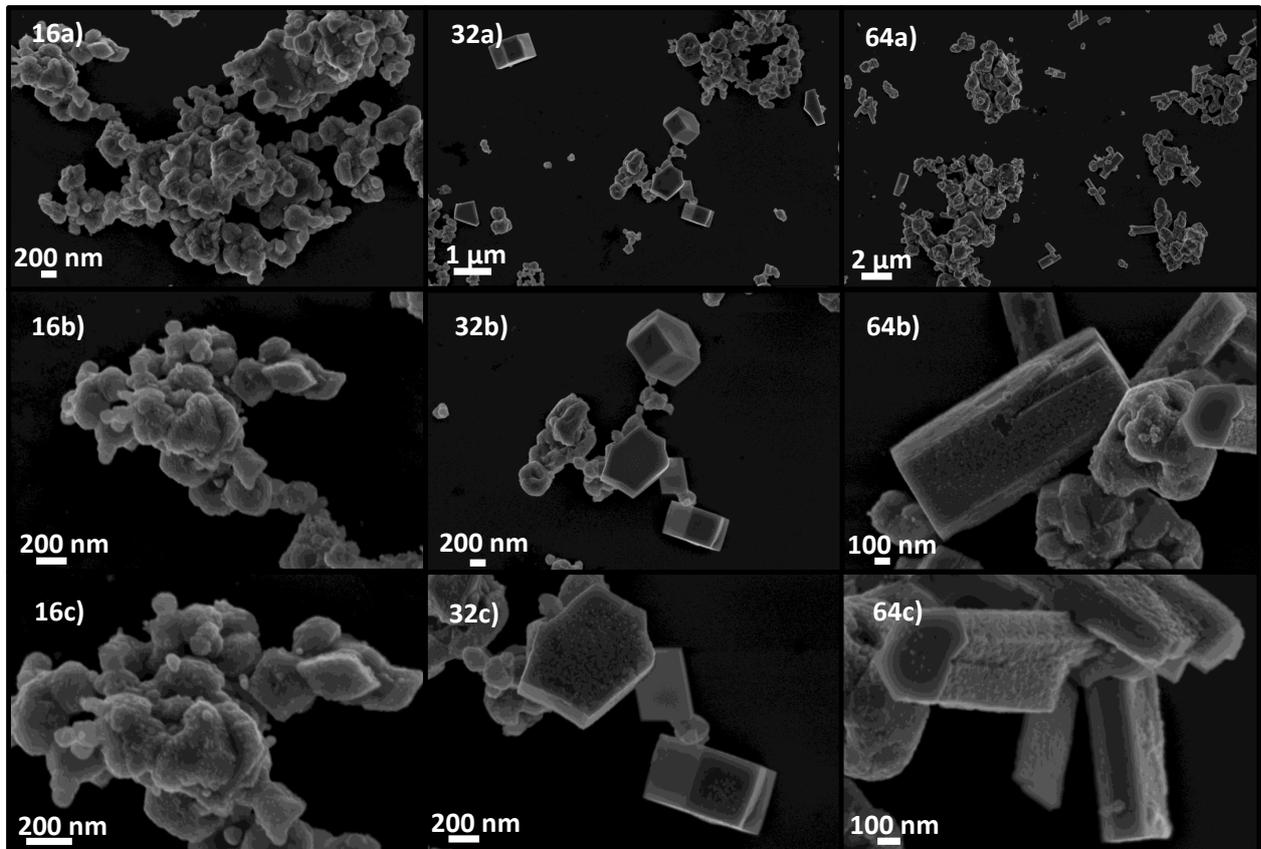
As Figuras 7.8 e 7.9 ilustram as micrografias de MEV-FEG dos pós de Ag_3VO_4 preparados pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas variando o tempo de síntese.

FIGURA 7.8 – Microscopia de MEV-FEG em diferentes magnificações do Ag_3VO_4 sintetizado variando o tempo de síntese: em 2a), 2b) e 2c) à 2 min; em 4a), 4b) e 4c) à 4 min; em 8a), 8b) e 8c) à 8 min



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.9 – Microscopia de MEV-FEG em diferentes magnificações do Ag_3VO_4 sintetizado variando o tempo de síntese: em 16a), 16b) e 16c) à 16 min; em 32a), 32b) e 32c) à 32 min; em 64a), 64b) e 64c) à 64 min



Fonte: Próprio autor (2023).

Ao observar as imagens de microscopia (Figuras 7.8 e 7.9), que se referem as amostras sintetizadas a partir de 2 minutos à 64 minutos, nota-se que todas as amostras produziram partículas com formas irregulares e com presença detectável, nas amostras de 4 minutos, 32 minutos e 64 minutos, de partículas com formas regulares (hexaedro (Ex: paralelepípedo) e/ou octaedro (Ex: prisma hexagonal)). Além disso, é possível notar que há uma distribuição de tamanho de partículas, cujos tamanhos detectáveis destas partículas compreendem da faixa de dezenas de nanômetros até superior à 1000 nanômetros, e que estas partículas se encontram em estado elevado de aglomeração e/ou agregação cujas características são comuns às amostras.

O processo de aglomeração e/ou agregação, a heterogeneidade no tamanho e a irregularidade na forma das partículas sugere que o sistema reacional não apresentou condições necessárias para gerar a estabilidade das superfícies de partículas formadas no sistema, seja por estabilização eletrostática ou estérica, o que pode ter acarretado em crescimento aleatório e descontrolado entre estas e que um processo competitivo entre nucleação e crescimento pode ter ocorrido (HOSOKAWA et al., 2007; KIM et al., 2009; PARK et al., 2007; SCHRAMM, 2008; SCZANCOSKI, 2011).

A nucleação e crescimento de partículas são influenciados por diversas

variáveis, como temperatura, pressão, solvente, espécies químicas presentes no sistema, pH, etc. (THANH et al., 2014). O crescimento destas partículas é finito, portanto superfícies são mantidas após determinado tempo de síntese do material, o que fornece um aspecto importante referente a morfologia do material. Em situação de equilíbrio termodinâmico, as superfícies expostas pelas partículas estão relacionadas com a energia de superfície apresentadas por estas (CHEN et al., 2012; HANSEN et al., 2002; RINGE et al., 2011; WULFF, 1901). Cada estrutura cristalina apresenta diversas famílias de planos cristalográficos, os quais representam densidades ou empacotamentos atômicos distintos e, conseqüentemente, energias diferentes (CALLISTER JR, 2006; GOUVEIA et al., 2021). A exposição de diversos planos cristalográficos pode acarretar na presença de distintas energias de superfície, as quais, cada uma destas, está associada com um plano cristalográfico exposto, cujos planos originam as superfícies (GOUVEIA et al., 2021). Durante o crescimento das partículas, de acordo com as condições do sistema, determinadas superfícies são estimuladas ao seu desenvolvimento, o que pode produzir a diminuição relativa ou extinção de outras superfícies, que, em equilíbrio, acarreta na formação das formas mais estáveis das partículas para uma determinada condição do sistema de produção (GOUVEIA et al., 2021). Baseado nisso, a heterogeneidade nos parâmetros de síntese no sistema de irradiação e a transformação física da estrutura cristalina de monoclinica para tetragonal, sendo esta última que poderia influenciar diretamente nas energias de superfícies e, conseqüentemente, nas próprias superfícies expostas, poderiam ter permitido diferentes caminhos na cinética de formação de superfície que fossem apresentados concomitantemente. Por essas razões, imaginou-se, inicialmente, que mudanças nas formas das partículas poderiam ter ocorrido de forma significativa sob influencia do tempo de síntese no método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Contudo, acredita-se que devido a baixa concentração de espécies químicas (K_{ps} muito baixo) ainda disponíveis para o uso das partículas em favorecer seus crescimentos, não ocorreu transformações significativas nas formas das partículas ao variar o tempo de síntese nas condições experimentais deste trabalho.

A literatura reporta diversos métodos de síntese para o ortovanadato de prata e seus híbridos. Em relação àqueles que se aproximam do método utilizados neste trabalho, pode-se citar os trabalhos de Emam et al. (2019), Raja et al. (2018) e Wang et al. (2014). Em 2018, Raja et al. produziram compósitos de NiO/Ag₃VO₄, cuja síntese do ortovanadato de prata consistia da utilização dos mesmos reagentes utilizados neste trabalho, com adição de NaOH até alcançar pH 10 e submeter o sistema à um autoclave que esteve sob temperatura de 140 °C, por 8 horas. O trabalho obteve agregados de nanopartículas de vanadato de prata em formatos irregulares. Em 2019, Emam et al. realizaram a síntese de nanopartículas de ortovanadato de prata com formatos esféricos por meio da mistura de sais de nitrato de prata e óxido de vanádio (V₂O₅) com adição de NaOH. Por fim, em 2014, Wang et al. realizaram a síntese do

compósito por meio da utilização dos mesmo sais deste trabalho, com adição de NaOH até atingir pH 8, cujo sistema reacional foi transferido para um autoclave e submetido à um tratamento térmico à 180 °C, por 24 horas. O trabalho obteve partículas de vanadato de prata na forma aproximadamente esférica e com tamanho cerca de 6.5 à 7.5 μm . Diante destes trabalhos, nota-se que as informações obtidas a respeito do estado de aglomeração e/ou agregação, tamanho de partículas e suas formas estão em acordo com o encontrado na literatura e que mudanças nos parâmetros de síntese podem proporcionar variações significantes no tamanho das partículas produzidas.

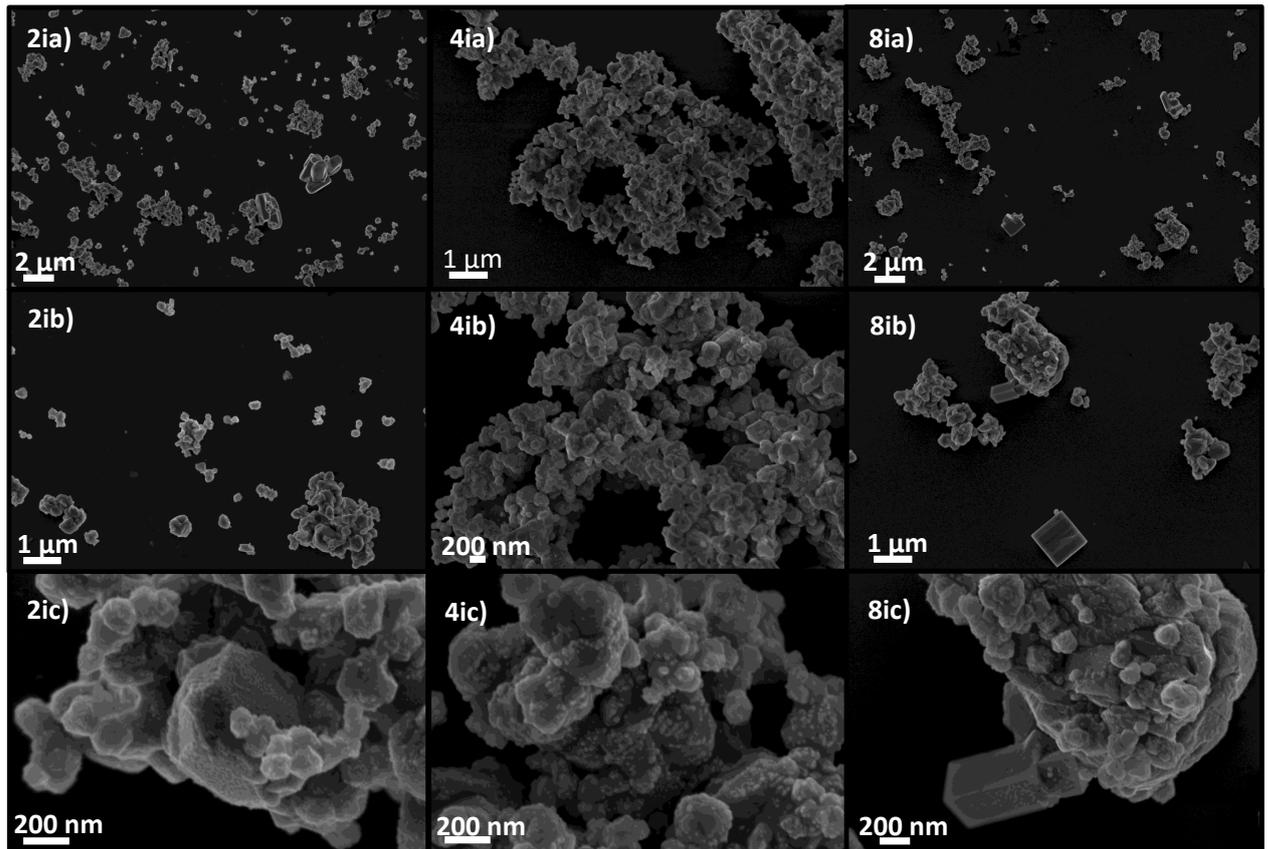
Na seção 3.2, foi apresentado que há a possibilidade de se haver a interação entre o feixe de elétrons produzido por um microscópio eletrônico de varredura e um semicondutor à base de prata, de modo que tal interação pode proporcionar diversos efeitos na matéria (ASSIS et al., 2019; ANDRES et al., 2018a; FABBRO et al., 2016; LONGO et al., 2013; SAN-MIGUEL et al., 2016; SCZANCOSKI et al., 2019). Um efeito comum de se observar é a transferência de massa de átomos de Ag das partículas originais para alguns locais preferenciais da superfície, onde se ocorre a nucleação e crescimento de prata metálica nanométrica (ASSIS et al., 2019; LONGO et al., 2013; SCZANCOSKI et al., 2019). Tal interação é possível de se observar nas Figuras 7.9 32b e 32c, e 64b e 64c. Estas imagens mostram a evolução *in situ* do crescimento de prata metálicas na superfície. Há imagens que apresentam pequenas unidades na superfícies das partículas, que podem representar tanto a formação de prata metálica, considerando que a velocidade de formação é rápida o suficiente para não possibilitar o acompanhamento *in situ*, ou a presença de nano-objetos de ortovanadato de prata (Exemplo: Figura 7.8 4b e 4c). As imagens na Figura 7.9 32b e 32c permitem observar outro efeito, o desaparecimento de partículas pré-existentes na superfície em detrimento do crescimento de nano-objetos de prata na superfície.

De acordo com o que foi apresentado na seção 3.2, a literatura mostra que o aumento da densidade eletrônica na banda de condução promove alterações na estrutura eletrônica (ANDRES et al., 2018a; BOTELHO et al., 2015; FABBRO et al., 2016; LONGO et al., 2013). Em relação aos semicondutores à base prata, há uma tendência no aumento do comprimento e, conseqüentemente, no rompimentos das ligações químicas entre os átomos de O e Ag de clusters e ligações químicas específicas do material ao aumentar a densidade eletrônica (ANDRES et al., 2018a; BOTELHO et al., 2015; FABBRO et al., 2016). Ao romper as ligações químicas, o cátion Ag^+ reduz-se à Ag^0 e se difunde para regiões energeticamente favoráveis da superfície para iniciar o processo de nucleação e crescimento da prata metálica (ANDRES et al., 2018a; SCZANCOSKI et al., 2019). O aumento da densidade eletrônica também favorece o processo de difusão atômica, por meio da redução ou até extinção da barreira energética para este processo, o que explica tanto o crescimento de prata por meio de átomos de prata oriundos do material original, como por meio da extinção ou diminuição de outros núcleos de prata metálica na superfície, o que pode explicar os

dois fenômenos observados (ANDRES et al., 2018a; SCZANCOSKI et al., 2019).

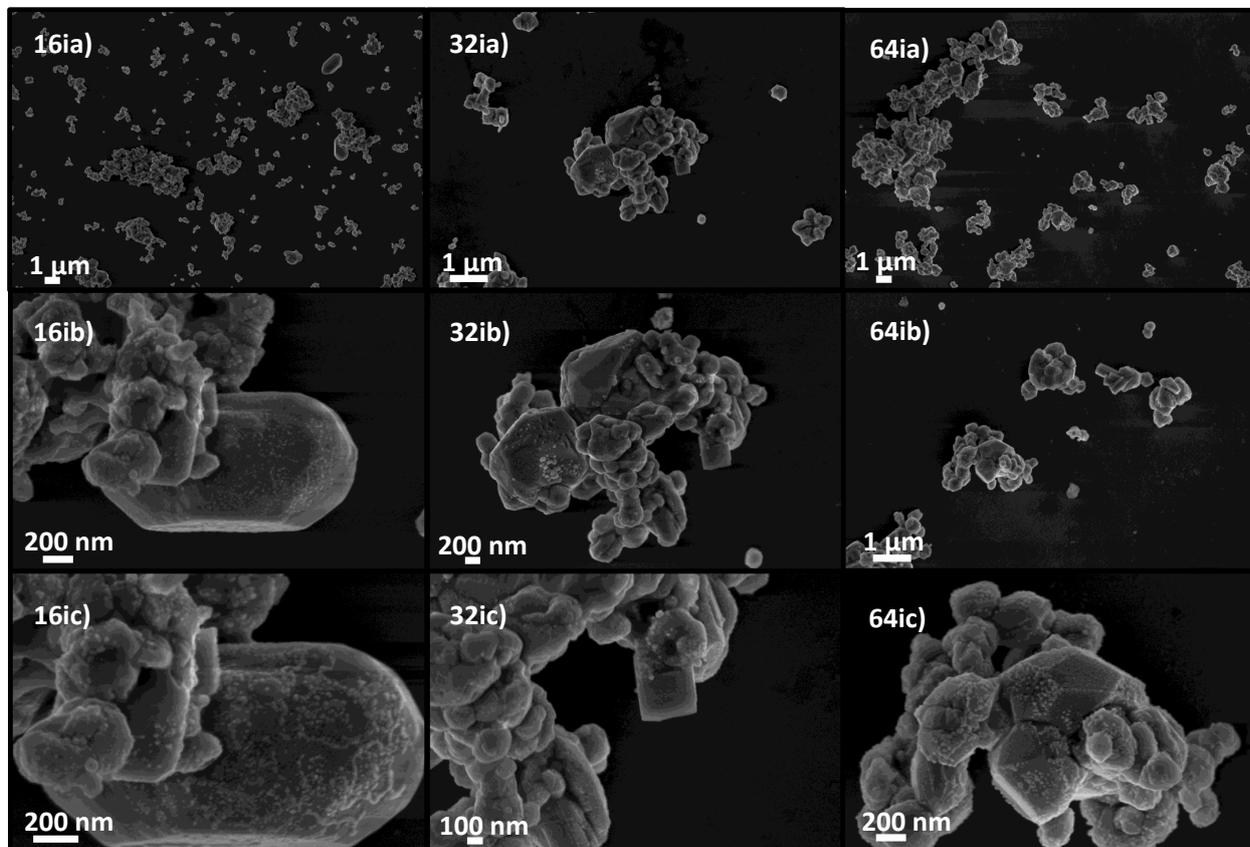
As Figuras 7.10 e 7.11 ilustram as micrografias de MEV-FEG dos pós de compósitos preparados por irradiação de laser pulsado em femtosegundo das amostras de Ag_3VO_4 sintetizadas anteriormente.

FIGURA 7.10 – Microscopia de MEV-FEG do Ag_3VO_4 / Ag sintetizado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo: em 2ia), 2ib) e 2ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 2 min, em 4ia), 4ib) e 4ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 4 min e em 8ia), 8ib) e 8ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 8 min



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.11 – Microscopia de MEV-FEG do Ag_3VO_4 / Ag sintetizado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo: em 16ia), 16ib) e 16ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 16 min, em 32ia), 32ib) e 32ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 32 min e em 64ia), 64ib) e 64ic) a partir da amostra de Ag_3VO_4 de 64 min



Fonte: Próprio autor (2023).

Assim como no caso anterior, as imagens de microscopia mostram que todas as amostras que foram submetidas a irradiações por laser pulsado em femtosegundos mantiveram características como irregularidade nas formas das partículas, mas com detecção de partículas com formas regulares, como na imagem da Figura 7.10 8ic (hexaedro (Ex: paralelepípedo)), elevado nível de aglomeração e/ou agregação perceptível e tamanho de partículas que se ajustam em uma faixa de dezenas de nanômetros à acima de 1000 nanômetros, cujas partículas nanométricas detectadas na superfície de outras partículas maiores podem ser consideradas como partículas originais de ortovanadato de prata ou podem ser resultados da interação entre o laser e a matéria e/ou o feixe de elétrons e a matéria. A manutenção de características mencionadas das partículas pode estar relacionada também com o fato de que o laser é incapaz de penetrar toda a amostra, o que mantém a identidade do ortovanadato de prata, material majoritariamente presente na amostra.

As imagens não permitem identificar alterações significativas de modo que se possa identificar a formação do AgVO_3 e a prata metálica por irradiação de

laser pulsado em femtosegundos. A identificação da formação de prata metálica ocorre quando é possível realizar observações das transformações *in situ* que são provocadas pela interação entre o feixe de elétrons e o material. Na Figura 7.11 16ib e 16ic é possível observar que há crescimento de partículas menores na superfície de partículas maiores oriundo do processo de interação do feixe de elétrons com o semiconductor, assim como o desaparecimento de nano-objetos de prata que acarretam no crescimento de outrem. As motivações para estes fenômenos são semelhantes ao descrito acima.

Comparando as amostras de ortovanadato de prata com as amostras do compósito, observa-se que não houve mudanças significativas na forma, grau de aglomeração e/ou agregação e tamanho das partículas, de modo que se possa, por meio destas imagens, concluir qualquer alteração. As imagens coletadas não necessariamente são uma representação do todo, o que necessita-se de outras metodologias para que se possa chegar a conclusões assertivas sobre possíveis alterações nas características relativas à morfologia do material, e soma-se o fato de que a amostra submetida à irradiação não é totalmente penetrada e irradiada, o que torna a análise ainda mais complexa pela dificuldade em selecionar e analisar as regiões irradiadas.

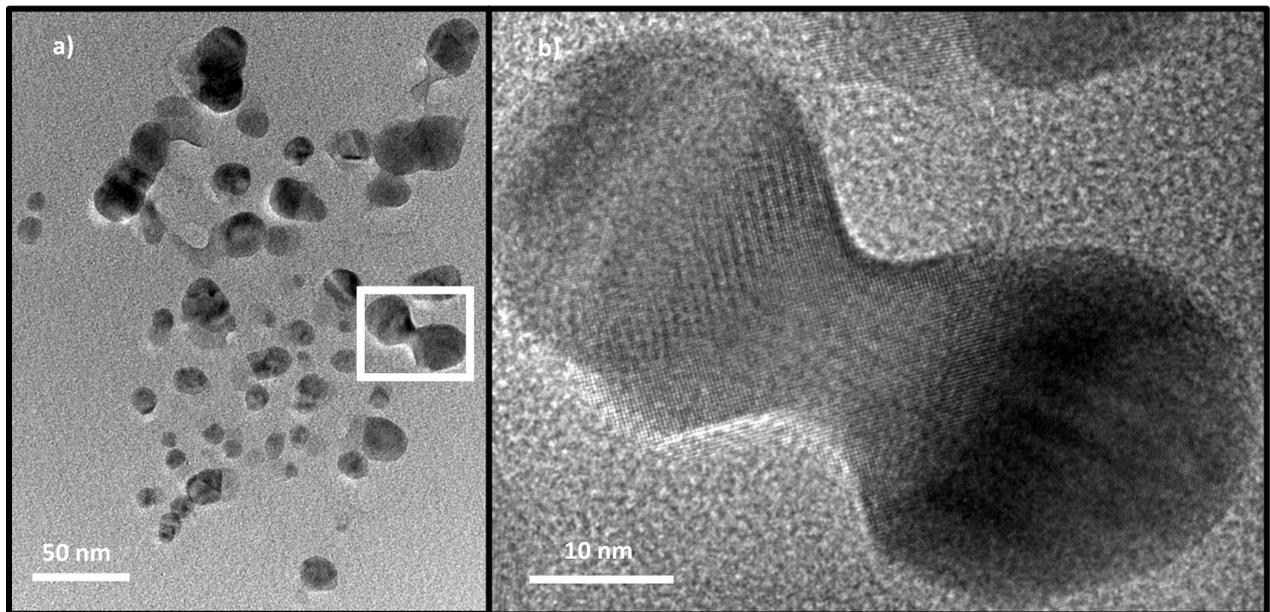
7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas nas amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 2 e à 64 minutos e por irradiação de laser pulsado em femtosegundos a partir das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 2 e à 64 minutos.

Ao analisar as quatro amostras, percebeu-se que todas estas possuem elevada sensibilidade à exposição de feixe de elétrons por esta técnica, visto que danos foram ocasionados. As transformações ocorridas na amostra dificultou e impossibilitou a obtenção de determinadas informações, como o aumento da magnificação para observação de planos cristalográficos e defeitos na amostra, acompanhar o crescimento de prata metálica e a realização de difração de elétrons e de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS/EDX). De acordo com a literatura, a interação do feixe de elétrons com partículas na escala nanométrica pode ocasionar danos, como a perda de átomos da estrutura, coalescência e modificações na forma de partículas devido ao aumento da mobilidade atômica (DEEPAK et al., 2015). Durante o processo de irradiação por feixe de elétrons para coleta das imagens apresentadas nesta seção, não observou-se mudanças na forma e na mobilidade atômica nas partículas, o que não significa que estas não ocorreram antes da detecção.

A Figura 7.12 mostra imagens do pó de Ag_3VO_4 preparado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 2 minutos.

FIGURA 7.12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos em diferentes magnificações em a) e b)



Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.12 a) revela características complementares em relação ao tamanho, distribuição e forma das partículas do óxido fornecidos pela microscopia eletrônica de varredura. As partículas visíveis nesta Figura se encontram em uma escala de tamanho inferior a 50 nm, revelando o caráter nanométrico, ao menos parcial, das partículas produzidas. Possivelmente, devido ao seu tamanho, estas possuem capacidade elevada para a aglomeração, cuja característica é perceptível pelas imagens de MEV e MET apresentadas anteriormente e em seguida respectivamente, o que dificulta a análise em relação à identificação do tamanho destas e suas distribuições. As imagens de MEV e MET parecem indicar para uma larga distribuição de tamanho de partículas e que o resultado de MET converge com o fornecido para o tamanho de cristalito pelo método de Rietveld.

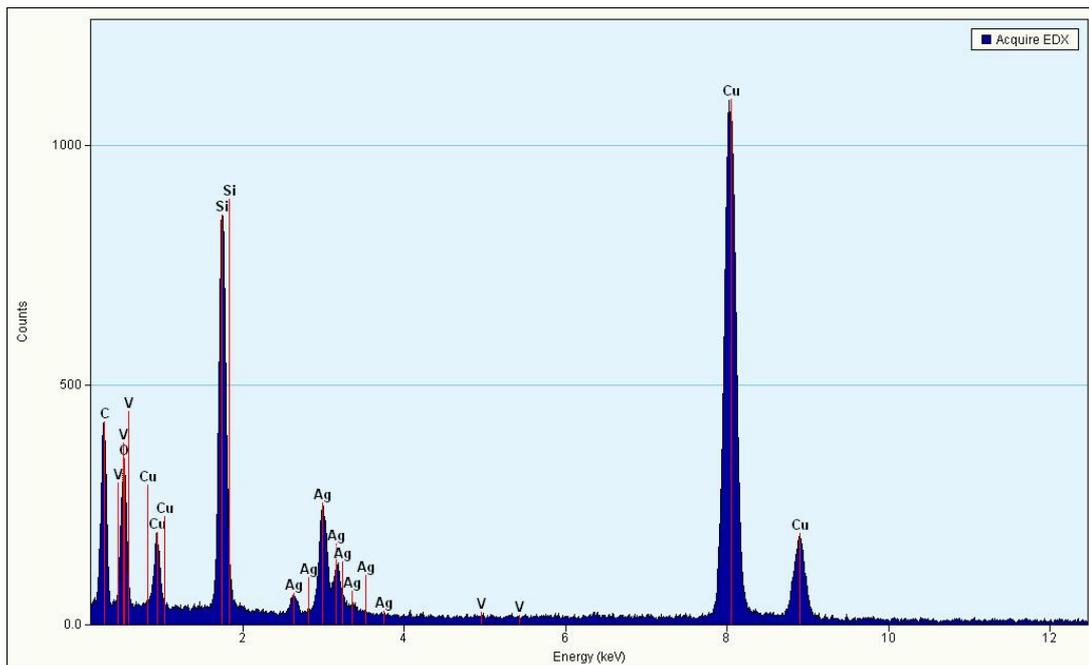
Nota-se que a forma destas partículas é irregular com semelhança esférica e que há a identificação de mecanismo de crescimento de partículas via *orientated attachment*, cujo crescimento ocorre pela união de duas partículas de forma que estas se encontrem com os planos cristalográficos alinhados (THANH et al., 2014), o que é observado na Figura 7.12 b).

Salienta-se que as análises realizadas por esta técnica permitem a visualização de uma quantidade ínfima da amostra produzida, o que significa que esta técnica não é adequada para amostragem, sobretudo quando se aumenta a magnificação (WILLIAMS; CARTER, 2009). Então, a visualização do tamanho, distribuição e forma das partículas não necessariamente representam o todo da amostra, e o auxílio de técnicas como a difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura, por

exemplo, devem ser utilizadas para complementação e validação da análise.

A Figura 7.13 mostra o espectro de raios X obtido pela realização de EDS na amostra anterior, na faixa de energia entre 0 à 12 keV. De acordo com o EDS, os elementos detectados (O, Ag e V) correspondem àqueles esperados pela amostra de Ag_3VO_4 , assim como pelas espécies derivadas, e que não há indicação de detecção de impurezas.

FIGURA 7.13 – EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos



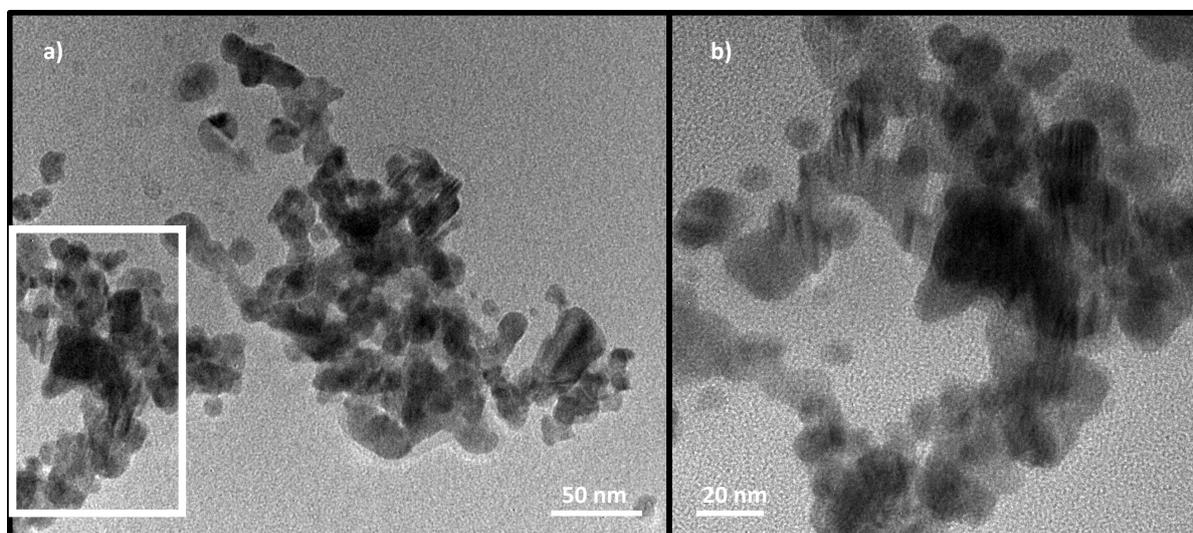
Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.13 revela que há a presença de outros picos de energia referentes à elementos como Cu, C e Si. Ao irradiar a amostra com elétrons, há espalhamento de parte destes, de modo a atingir outras regiões remotas da região observada, como a grade de suporte, o que permite a detecção de elementos Cu e C, que são referentes aos elementos presentes neste suporte utilizado para a deposição da amostra (WILLIAMS; CARTER, 2009). Em relação à detecção de Si, este é associado à um artefato do tipo pico de escape, cuja posição no espectro é esperada de ser encontrada em aproximadamente 1,74 keV (WILLIAMS; CARTER, 2009). O pico de Si é registrado quando parte da energia que deveria ser utilizada para a formação de pares elétrons-buracos no material escapa e fluoresce raios X Si K_α de um detector $\text{Si}(\text{Li})$, cujo tal é incapaz de discernir sua fonte (WILLIAMS; CARTER, 2009). Sua magnitude é dependente do desenho do detector e a energia emitida; em contagens muito longas, sempre haverá a detecção de Si neste tipo de detector (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Além disso, a Figura 7.13 mostra que o número de contagens totais não é alto, o que diminui a qualidade do espectro qualitativo obtido. Para obter um bom espectro é preciso alcançar um grande número de contagens totais, na ordem de 1 000 000, sobre a faixa de energia total, o que, no geral, acarreta em um período de análise bastante elevado e permite a possibilidade de danificar ou alterar quimicamente a amostra (WILLIAMS; CARTER, 2009). Por isso, considerando que houve a observação de instabilidade da amostra perante à irradiação de feixes de elétrons por esta técnica, é necessário que não haja a extensão prolongada da amostra ao feixe, o que desfavorece em termos da obtenção de um bom espectro.

A Figura 7.14 ilustra as imagens do pó de Ag_3VO_4 preparado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 64 minutos. A Figura em questão ilustra características semelhantes mostradas pelo caso anterior e no respectivo MEV desta amostra: as partículas realizaram crescimento de forma heterogênea, o que proporcionou a formação de partículas com formas irregulares e de distintos tamanhos. É possível notar que existem partículas abaixo de 20 nanômetros, assim como elevado nível de aglomeração/agregação destas, o que, neste caso, também impossibilita distinguir se as partículas estão apenas aglomeradas, agregadas ou ambas nas imagens.

FIGURA 7.14 – Microscopia eletrônica de transmissão do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos em diferentes magnificações em a) e b)

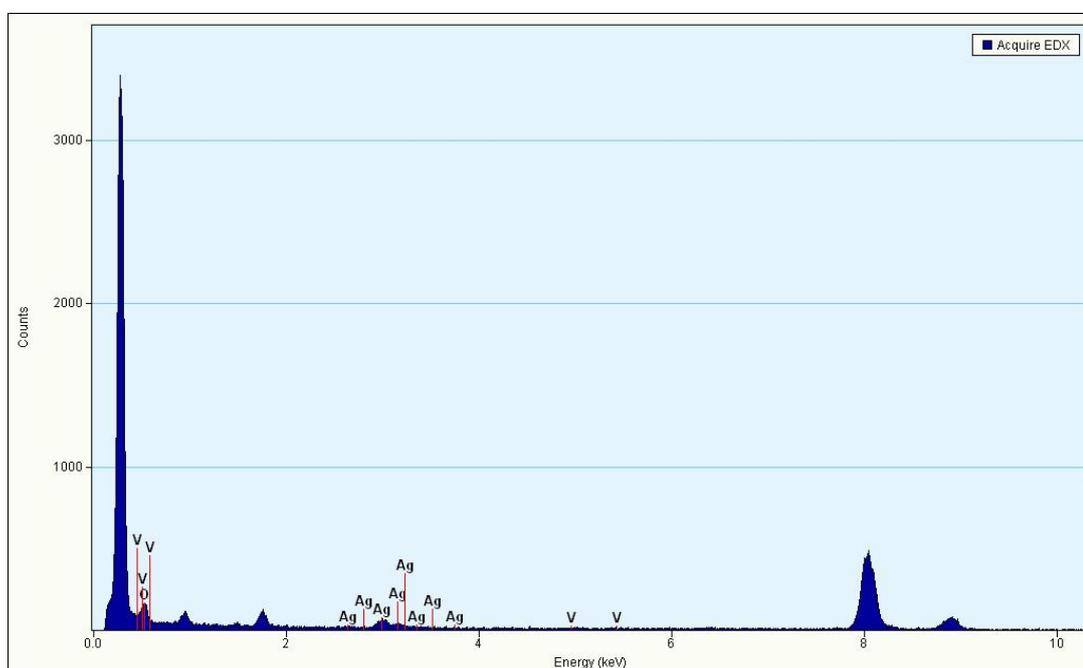


Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.15 mostra o espectro de raios X obtido pela realização de EDS na amostra anterior, a uma faixa de energia entre 0 à 15 keV. De acordo com o EDS, os elementos químicos detectados (O, Ag e V) correspondem àqueles esperados pela amostra de Ag_3VO_4 , assim como pelas espécies derivadas, o que revela a formação destas espécies e que não há indicação de detecção de impurezas. Neste caso, o número de contagens realizadas é baixa, o que sugere que o espectro obtido pode não ser de boa qualidade. Por isso, o espectro se torna inadequado para utilização para fins

de quantificação e se limita à análises qualitativas. Desta forma, restringe-se a análise aos elementos verificados.

FIGURA 7.15 – EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos



Fonte: Próprio autor (2023).

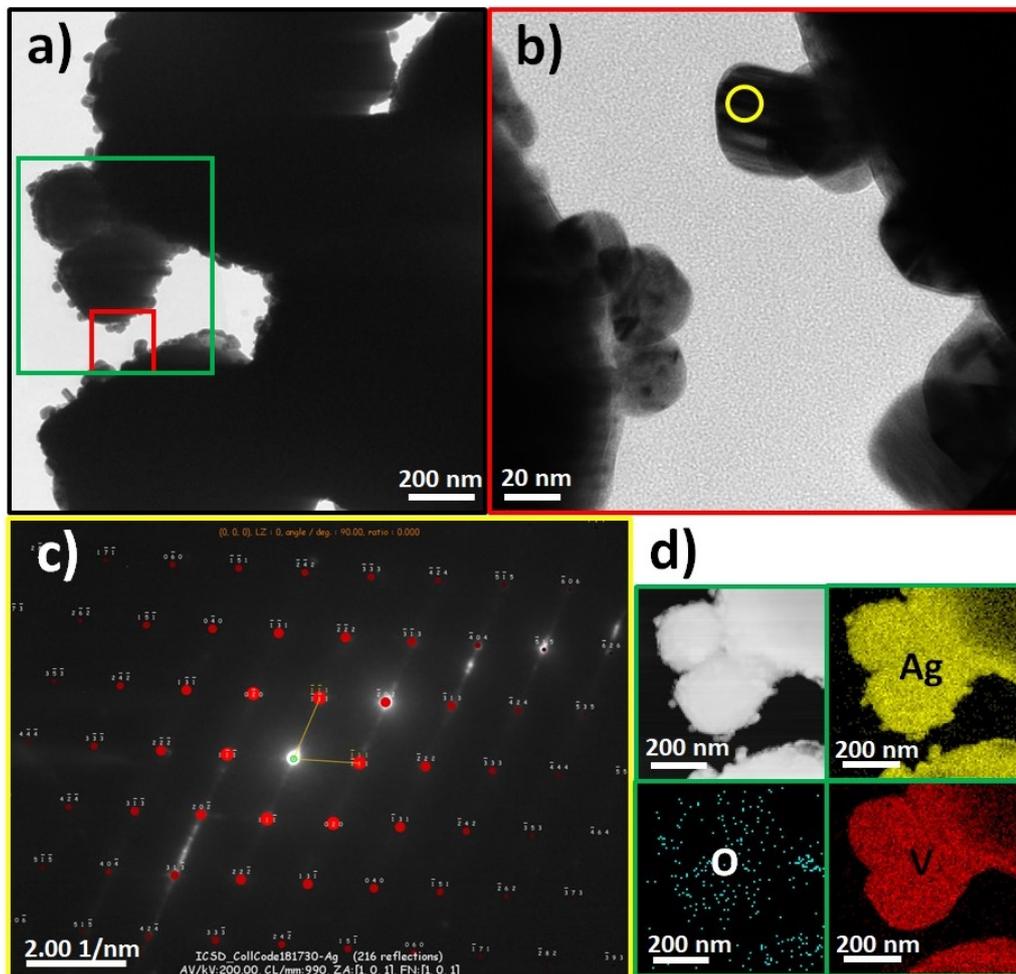
A Figura 7.16 a) revela outra região de análise da amostra do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos.

Anteriormente, foi mencionado que o Ag_3VO_4 possui elevada sensibilidade à irradiação por feixe de elétrons, o que pode acarretar em transformações, como a formação de nano-objetos de prata metálica na superfície do material. Na tentativa de identificar se há a formação de partículas de prata na superfície do material, foram realizadas nanodifração de elétrons na região selecionada em amarela na Figura 7.16 b) e mapeamento elementar por EDS na região selecionada em verde na Figura 7.16 a).

A Figura 7.16 c) mostra padrão de difração relativo à monocristais, o que facilita o processo de identificação do material. Ao realizar o procedimento de indexação dos planos obtidos pela técnica, a ficha cristalografia ICSD No. 181730 correspondeu à este padrão, o que significa que tal região é representada pela prata metálica. A formação de prata nesta área selecionada para difração de elétrons e em outras regiões na superfície é reforçada pelo mapeamento elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia, mostrado na Figura 7.16 d). Nota-se que apenas o mapa produzido referente ao elemento prata apresenta áreas adicionais na superfície

que correspondem as regiões mencionadas. Além disso, nota-se que ha a formação inadequada do mapa referente ao elemento oxigênio, cuja detecção é correspondente a região de ruído. Tal acontecimento pode ser explicado a partir da energia no espectro referentes aos elementos constituintes. No caso do Ag_3VO_4 , os elementos presentes no material são o Ag, o V e o O. A linha $\text{K-}\alpha$ do vanádio corresponde a energia de cerca de 4,949 keV no espectro de raios X (NAMUR). Contudo, a linha $\text{L-}\alpha$ ocorre em cerca de 0,511 keV, o que é bastante próximo da linha $\text{K-}\alpha$ do oxigênio, que ocorre em 0,525 keV (NAMUR), que podem ser observados nos espectro anterior da Figuras 7.13. Por essa razão, ao identificar a linha no espectro, foi atribuída de forma equivocada a linha do $\text{K-}\alpha$ do oxigênio à linha $\text{L-}\alpha$ do vanádio, o que refletiu em mapeamento elementar inadequado para o átomo de oxigênio. Embora este erro tenha ocorrido, não interfere no objetivo de identificar a prata metálica, visto que houve a necessidade de separar o mapa elementar do Ag dos mapas elementares do O e do V, que são praticamente coincidentes e não coincidem com as linhas de raios X do Ag. Tais resultados apontam diretamente para a formação de prata metálica no material, que pode ocorrer instantaneamente ao submeter o feixe de elétrons no material, cuja evidencia é sustentada pela imagens de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X

FIGURA 7.16 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, em a) e b), de nanodifração de elétrons, em c), e de mapeamento elemental por EDS, em d), do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos realizadas pelo microscópio FEI Titan Tecnai G2 F20

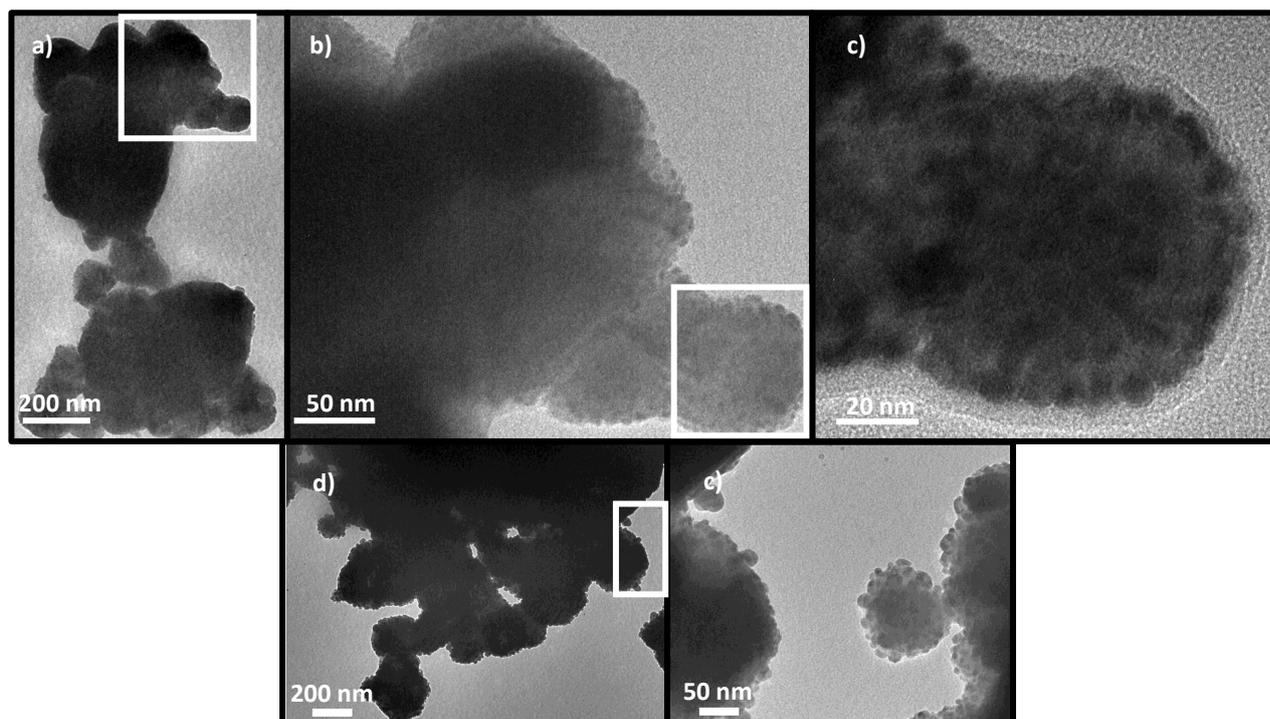


Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.17 mostra imagens do pó de compósito preparado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo a partir da amostra sintetizada anteriormente à 2 minutos. A Figura 7.17 a) mostra objetos acima de 100 nanômetros, o que é bastante semelhante com as formas e tamanhos de partículas obtidas pelo MEV desta amostra. O aumento da magnificação no MET fornece um nível de detalhamento superior das partículas, devido ao seu poder de resolução, veja Figura 7.17 b). Esta Figura permite identificar que o objeto de tamanho de cerca de centenas de nanômetros pode ser, na realidade, formado de aglomerados/agregados de inúmeras partículas menores. Então, a Figura 7.17 c) evidencia que parte deste objeto é formado por partículas inferiores à 20 nanômetros, visto que existem regiões claras na parte do objeto que podem caracterizar um espaço vazio ou de menor densidade, cuja diferença na coloração permite fornecer a informação que a forma destas partículas é praticamente esférica e que estão em estado de aglomeração. Contudo, não significa que não existam na

amostra partículas superiores à 20 nanômetros e/ou agregação, pois não há como distinguir de forma apropriada as imagens. Além disso, é importante salientar que há a possibilidade de ao menos parte das partículas serem oriundas da interação com o feixe de elétrons ou com o laser gerando nano-objetos de prata e/ou AgVO_3 .

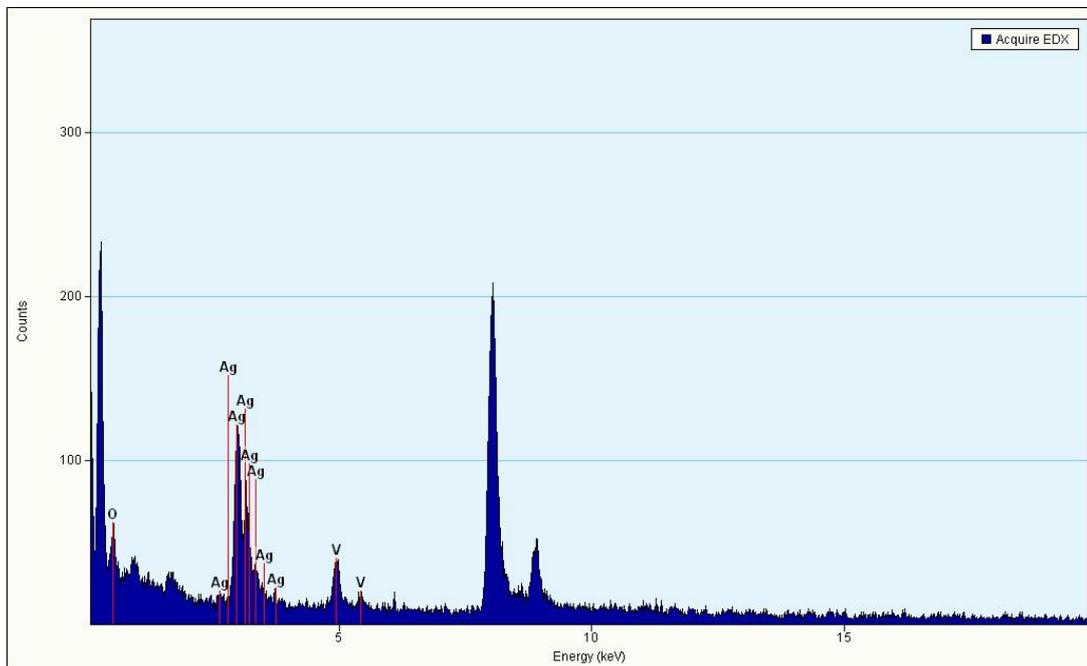
FIGURA 7.17 – Microscopia eletrônica de transmissão em baixa e alta magnificação do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo em diferentes magnificações em a), b) e c)



Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.18 ilustra o espectro de raios X obtido pela realização de EDS na amostra anterior, a uma faixa de energia entre 0 à 20 keV. De acordo com o EDS, os elementos detectados (Ag, O e V) correspondem àqueles esperados pela amostra de Ag_3VO_4 , assim como pelas espécies derivadas, o que revela a possibilidade de formação destas espécies e que não há indicação de detecção de impurezas, como nos casos anteriores. Ao observar o número de contagens realizadas, nota-se valor bastante baixo, o que sugere que o espectro obtido pode não apresentar boa qualidade, devido à impossibilidade de se analisar a amostra em período suficiente, o que foi ocasionado pela instabilidade das partículas presentes. Por isso, o espectro se torna inadequado para utilização para fins de quantificação e possui limitações à análises qualitativas. Desta forma, não é possível distinguir as fases presentes analisadas por meio de mapeamento elementar e análise quantitativa.

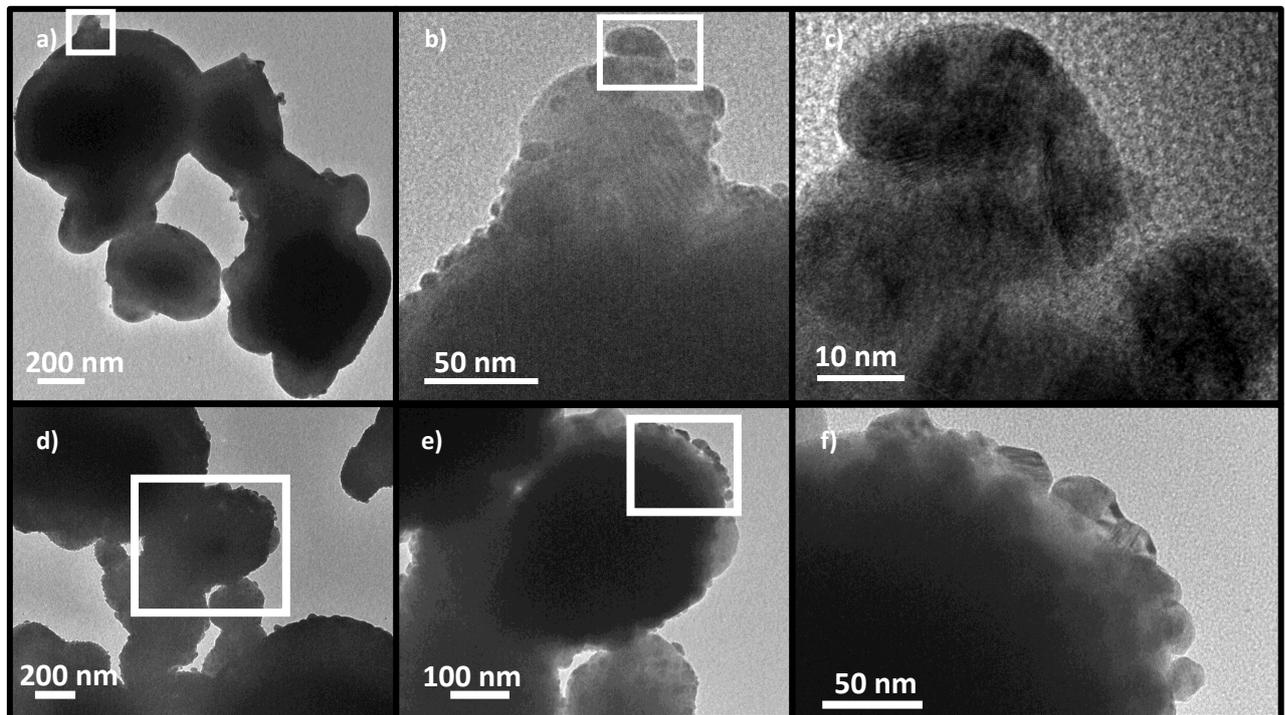
FIGURA 7.18 – EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 2 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo



Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.19 ilustra as imagens do pó do compósito preparado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo a partir da amostra sintetizada anteriormente à 64 minutos. Ao observar à Figura 7.19 a), como no caso anterior, nota-se objeto acima de 100 nanômetros. A MET, por meio das Figuras 7.17 a) e b) permite-se observar que, na realidade, aquela partícula acima de 200 nanômetros com características aparentemente lisa, possuem partículas nanométricas em sua superfície. Por meio desta Figura, observa-se que o objeto de tamanho de cerca de centenas de nanômetros pode ser formado de aglomeração/agregação de inúmeras partículas menores ou que estas estejam sobre a superfície de outras maiores. Então, a Figura 7.17 c) evidencia que parte deste objeto é formado por partículas, que pode alcançar níveis inferiores à 20 nanômetros, e que existe a possibilidade de um processo de aglomeração e/ou agregação na região. Não é possível distinguir com precisão se estas estão aglomeradas, agregadas e/ou se há partículas menores decorando outras maiores.

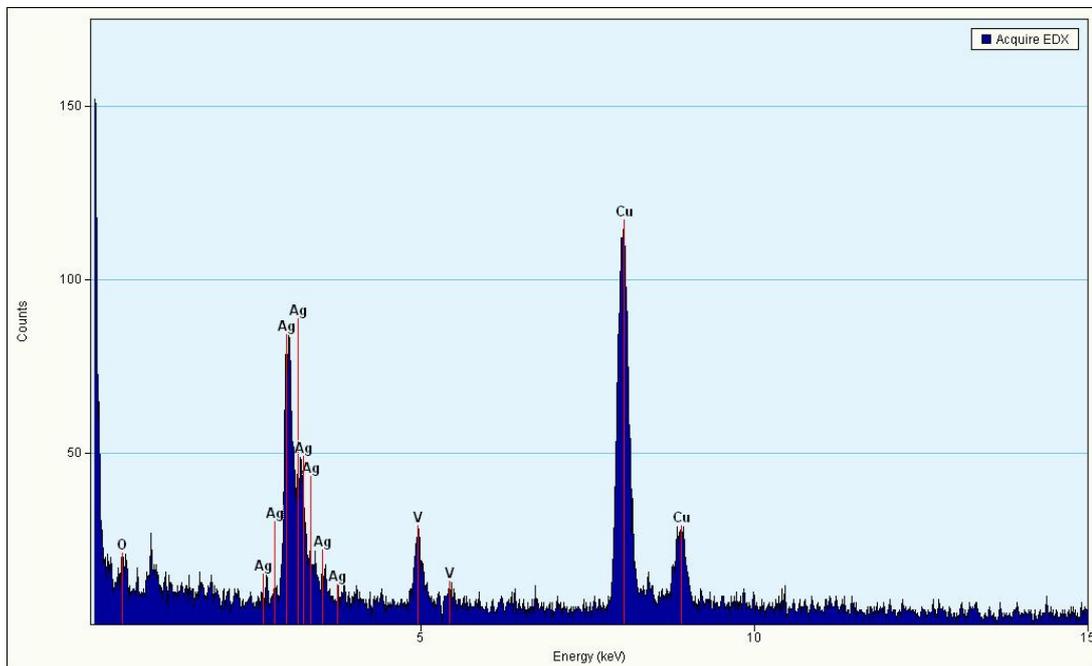
FIGURA 7.19 – Microscopia eletrônica de transmissão em baixa e alta magnificação do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo em diferentes magnificações em a), b) e c)



Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.20 ilustra o espectro de raios X obtido pela realização de EDS na amostra anterior, a uma faixa de energia entre 0 à 15 keV. De acordo com o EDS, os elementos detectados (O, Ag e V) correspondem àqueles esperados pela amostra de Ag_3VO_4 , assim como pelas espécies derivadas, o que revela a formação destas espécies e que não há indicação de detecção de impurezas. Assim como o caso anterior, ao observar o número de contagens realizadas, nota-se que é um valor relativamente baixo, o que sugere que o espectro obtido pode não ser de boa qualidade, e que pode ser explicado devido à instabilidade das partículas presentes. Por isso, o espectro se torna inadequado para utilização para fins de quantificação e possui limitações à análises qualitativas. Por isso, restringe-se a análise aos elementos verificados. Desta forma, não é possível distinguir as fases presentes analisadas por meio de mapeamento elementar e análise quantitativa.

FIGURA 7.20 – EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo

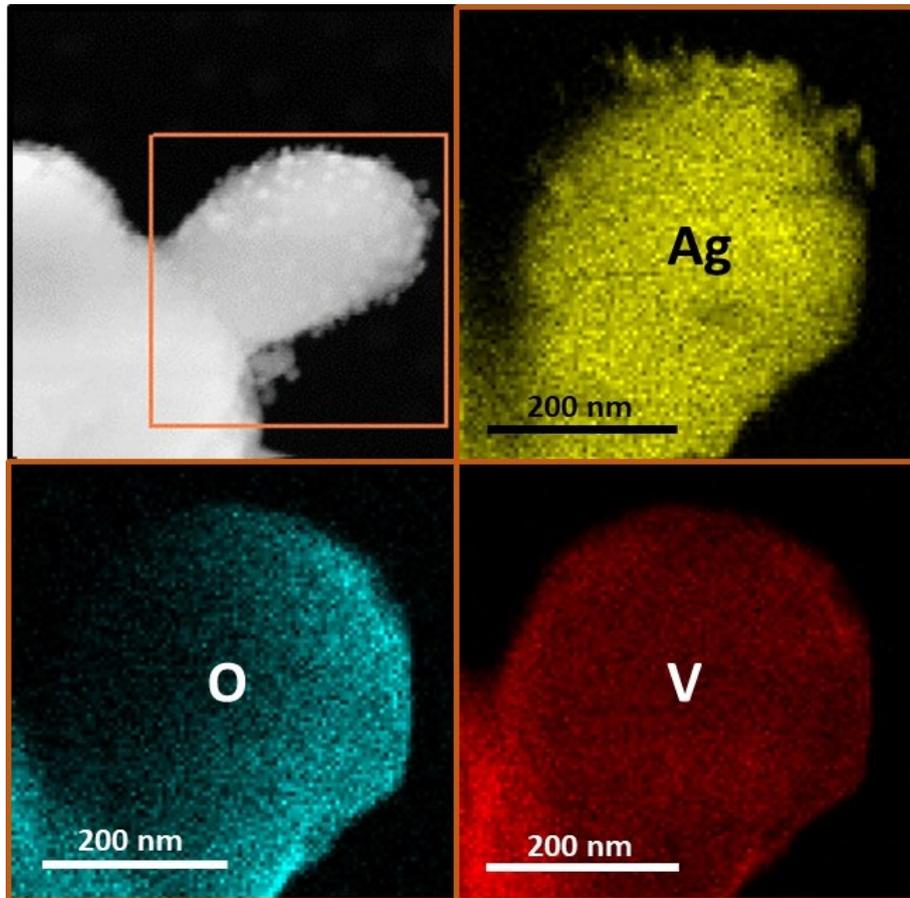


Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 7.21 revela outra região de análise da amostra do compósito preparado por irradiação de laser pulsado em femtosegundo a partir da amostra sintetizada anteriormente à 64 minutos, cujo mapeamento elementar por EDS na região selecionada em laranja foi realizado.

O mapeamento elementar por EDS mostra que ha distribuição majoritariamente uniforme dos elementos constituintes do Ag_3VO_4 e AgVO_3 na seção analisada, contudo observa-se a presença de regiões no mapa elementar do Ag que não coincidem com os mapas referentes ao O e ao V. Este resultado aponta para a formação de partícula de prata na superfície. A identificação de partículas de prata na superfície não significa necessariamente a evidencia de formação do compósito, pois foi mostrado anteriormente a identificação de prata metálica na superfície das amostras não irradiadas. Outras técnicas devem ser realizadas com o objetivo de conseguir separar ou identificar de forma clara a formação do AgVO_3 .

FIGURA 7.21 – Imagens em campo escuro e de mapeamento elemental por EDS do Ag_3VO_4 sintetizado à 64 minutos e irradiado com laser pulsado em femtosegundo realizadas pelo microscópio FEI Titan Tecnai G2 F20



Fonte: Próprio autor (2023).

As microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão confirmam algumas características das amostras produzidas:

- i. Nível elevado no estado de aglomeração/agregação das partículas.
- ii. Presença de nano-objetos abaixo de 60 nanômetros, observadas sobretudo por MET.
- iii. Presença de partículas isoladas e em processo de crescimento via *orientated attachment*.
- iv. Heterogeneidade no tamanho das partículas. Assim como a aglomeração e agregação, este item é indício de crescimento desigual e aleatório de partículas e que não houve processo de estabilização da superfície das partículas.
- v. Forma irregular das partículas.
- vi. Os elementos detectados por EDS sugerem a formação de Ag_3VO_4 ou de seus derivados, sem a detecção de impurezas na amostra.

- vii. As partículas são bastante sensíveis à irradiação por feixe de elétrons no MET, o que pode acarretar na formação de outras espécies químicas.
- viii. Não se observou mudanças na forma nas partículas.
- ix. Identificou-se a presença de partículas de prata na superfície do ortovanadato de prata sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas e por laser pulsado em femtosegundo, cuja existência pode ser oriunda da interação com feixe de elétrons nas partículas analisadas.

Além disso, existem evidências de outras características que as técnicas não podem evidenciar com clareza devido à incapacidade de amostragem ou falta de resolução espacial ou de elementos nas amostras e à sensibilidade da amostra a danos, como, por exemplo:

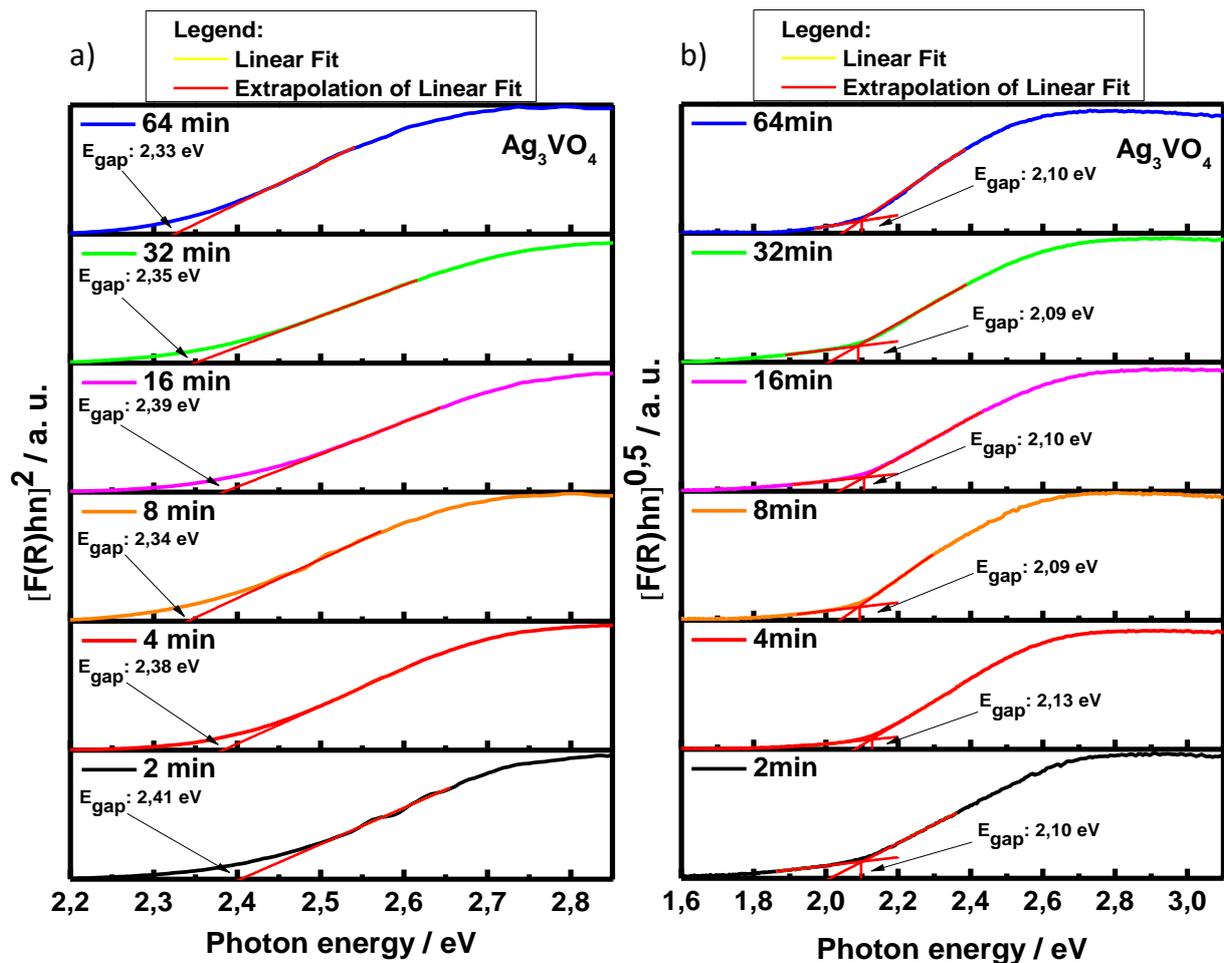
- i. Não é possível distinguir o processo de aglomeração em relação ao de agregação na amostra com representatividade estatística, o que impossibilita traçar perfil de distribuição de tamanho de partículas pelas medidas realizadas.
- ii. É possível que o crescimento de partículas ocorra, após a diminuição significativa de íons em solução, por meio de coalescência ou *orientated attachment*, o que pode explicar uma distribuição que alcança uma faixa larga de tamanho de partículas e de cristalito de cerca de 60 nanômetros.
- iii. Não é possível concluir sobre possíveis mudanças na morfologia das partículas ao variar o tempo de síntese pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.
- iv. Não é possível concluir sobre possíveis mudanças na morfologia das partículas ao irradiar a amostra por laser pulsado em femtosegundo.
- v. Possível identificar parcialmente a distribuição das fases pela amostra.

Em relação ao tamanho de cristalito fornecido pelo Rietveld e o tamanho das partículas mostrados pelas técnicas de microscopia, é possível pensar que, após a nucleação e determinado crescimento das partículas usufruindo dos íons presentes no sistema, existiram algumas partículas que cresceram por meio de mecanismos como a coalescência e *orientated attachment*, o que pode ter acarretado na heterogeneidade no tamanho das partículas. O tamanho do cristalito fornecido pelo método Rietveld fornece uma análise do todo e contém aproximações, o que pode significar a existência de cristalitos superiores ou menores à 60 nanômetros. As partículas observadas podem ser formadas por mais que um cristalito.

7.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NAS REGIÕES DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A espectroscopia eletrônica de reflectância difusa UV-Vis (Ultravioleta-Visível) é uma técnica bastante fundamental para área de materiais semicondutores, pois permite fornecer informações relativas as transições eletrônicas no material (CHEN et al., 2013). A partir do espectro de reflectância obtido, é utilizado um método para estimar o valor do *band-gap* ótico do material, tal metodologia é relatada no procedimento experimental. A literatura reporta estudos que apoiam uma transição eletrônica do tipo direta ($n=1/2$) e indireta ($n=2$) permitidas para o ortovanadato de prata (CHEMELAWSKI et al., 2015; GAO et al., 2017; KIANTAZH; HABIBI-YANGJEH, 2015a; ZHANG et al., 2013). Neste sentido, ambos os plots de Tauc foram elaborados, e estes são apresentados na Figura 7.22 para as amostras do material Ag_3VO_4 sintetizadas.

FIGURA 7.22 – Estimativa dos valores de *band-gap* direto, em a), e indireto, em b), para as amostras do material Ag_3VO_4 sintetizadas via MHAM variando o tempo de síntese



Fonte: Próprio autor (2023).

Ao observar a Figura 7.22 a), verifica-se que existe uma variação nos plots de Tauc ao considerar o *band-gap* direto, cujos valores compreendem uma faixa de 2,33 eV (64 min) até 2,41 eV (2 min). No que tange ao item b) desta Figura, o *band-gap* indireto de energia para as amostras apresentam valores que variam de 2,09 eV (8 min e 32 min) à 2,13 eV (4 min). Nota-se que não há uma tendência na variação da energia do *band-gap* ao variar o tempo de síntese em ambos os plots.

A análise comparativa dos valores do *band-gap* obtidos pode ser bastante complexa. Dois motivos podem ser relatados que contribuem para a complexidade das análises: o primeiro está relacionado com a presença de defeitos no sistema, dopagem, o que induz a bandas defeituosas, quantização do tamanho, absorção por portadores livres, presença de outros materiais, emissões de fônons e outras características do material que influenciam no espectro obtido (HUNSPERGER, 2009; ROY et al., 2018); o segundo caso têm relação com os erros associados à medição do espectro UV-Vis, a forma do espectro e a capacidade de estimativa do usuário em relação à linha tangente nos gráficos (ROY et al., 2018). O estudo de Gupta et al. (2015) considerou o erro de $\pm 2\%$ nos valores de energia de *band-gap* calculados de policarbonatos. Considerando o erro hipotético baseado neste estudo de cerca de $\pm 2\%$ no resultado final da estimativa de energia de *band-gap* para as amostras deste trabalho, obtêm-se os seguintes resultados, que são apresentados na Tabela 7.5.

TABELA 7.5 – Dados deste estudo relativos a energia do *band-gap* para o ortovanadato de prata com estrutura cristalina monoclinica considerando o erro de $\pm 2\%$ nas estimativas

AMOSTRA	ENERGIA DE <i>BAND-GAP</i> DIRETO	ENERGIA DE <i>BAND-GAP</i> INDIRETO
2m	2,41 \pm 0,05	2,10 \pm 0,04
4m	2,38 \pm 0,05	2,13 \pm 0,04
8m	2,34 \pm 0,05	2,09 \pm 0,04
16m	2,39 \pm 0,05	2,10 \pm 0,04
32m	2,35 \pm 0,05	2,09 \pm 0,04
64m	2,33 \pm 0,05	2,10 \pm 0,04

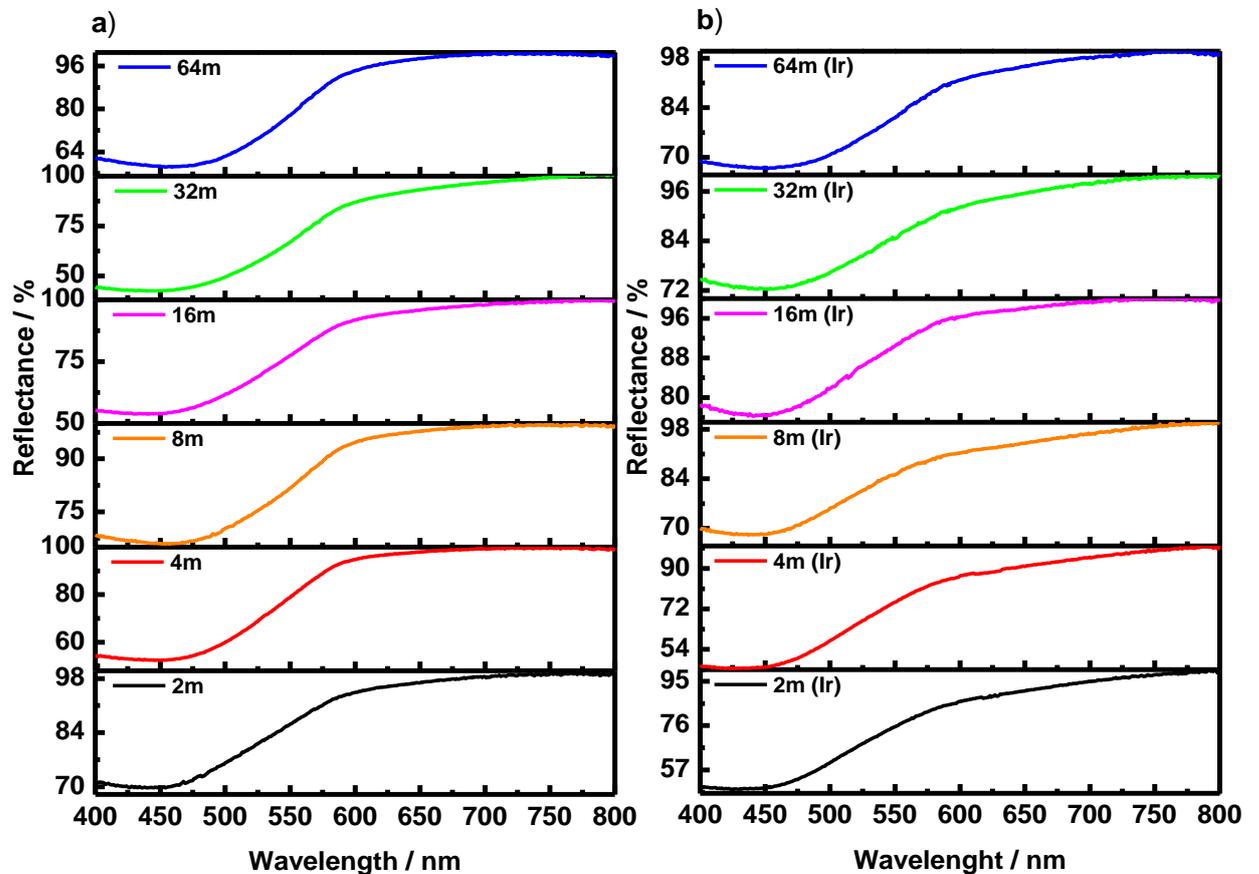
Fonte: Próprio autor.

Admitindo o valor do erro da estimativa de cerca de $\pm 2\%$ do valor obtido, os resultados da estimativa do *band-gap* direto sugerem que não há alteração significativa no *band-gap* óptico do material induzido pela variação no parâmetro de síntese em questão, mas que não significa que não ha formação de defeitos ou alterações no

material que proporcionem mudanças na estrutura eletrônica do material pelo método de síntese utilizado em relação a outros métodos. O resultado aponta que, diante da técnica utilizada e considerando este erro para os valores da estimativa de energia, não é possível concluir se há de fato mudanças na estrutura eletrônica oriundas da variação do tempo de síntese, devido à falta de precisão necessária para detectar os valores de *band-gap*. Em relação ao *band-gap* indireto, assim como o caso dos valores de *band-gap* direto, não há evidência que ocorra alteração significativa e detectável associada a influência do parâmetro de síntese. Por outro lado, os resultados também indicam que os valores estimados apresentam uma convergência e o valor do *band-gap* de energia pode se apresentar na faixa de valores mostrados, o que indica a reprodutibilidade da técnica de formação do ortovanadato de prata à médio alcance.

A Figura 7.23, que fornece o espectro de reflectância das amostras, revela a presença de uma "cauda", chamada de cauda de Urbach (CHANDRAMOHAN et al., 2009), o que contribui para a análise da estrutura eletrônica do material. No caso de um semicondutor com *band-gap* direto ideal, a observação de absorção de fótons com energia menor que a energia do *band-gap* deve ser bastante irrisória, de forma que a absorção de radiação eletromagnética deve aumentar acentuadamente para fótons com energia equivalente ou superiores a esta (CHEN et al., 2013). No espectro obtido, o início do processo de absorção a partir da linha de base representaria a energia necessária para um elétron realizar transição eletrônica para a banda de condução (CHEN et al., 2013). No que tange aos espectros reais, o aumento é não linear no início do espectro, o que permite a formação desta "cauda" no espectro (ROY et al., 2018). Esta região, que é observada em todos os espectros da Figura 7.23, pode refletir a densidade local de estados no mínimo da banda de condução e no máximo da banda de valência e outros fatores, como presença de estados eletrônicos proporcionados pela formação de defeitos no material (impurezas e desordens estruturais), absorção por portadores livres e fase amorfa (DOW; REDFIELD, 1970; ROY et al., 2018).

FIGURA 7.23 – Espectro de reflectância obtido para as amostras de Ag_3VO_4 e de seus compósitos



Fonte: Próprio autor (2023).

De acordo com a revisão bibliográfica realizada neste trabalho, na seção "ortovanadato de prata", é obtido pela literatura que este material é um semicondutor do tipo-p (TRIMARCHI et al., 2011; VALI et al., 2020), ou seja, são materiais com déficits de elétrons, que possuem inseridos níveis eletrônicos abaixo do nível de Fermi e logo acima da banda de valência, chamados de níveis aceptores, contribuindo para uma condução majoritariamente por buracos/lacunas (BACCARO; GUTZ, 2018). Neste caso em específico, em 2011, Trimarchi et al. mostraram que as ligações químicas mais fracas neste material estão relacionadas às interações entre o oxigênio e a prata (Ag-O), o que provoca a diminuição na energia de formação de vacâncias de Ag. Neste sentido, sabendo-se que existem defeitos pontuais intrínsecos ao sistema, é razoável afirmar que a formação da "cauda" em todas as amostras pode sofrer contribuição e estar relacionada à presença de vacâncias de Ag. A cauda pode ser resultado de níveis eletrônicos inseridos por defeitos (vacâncias de Ag e outros) proporcionados pelo método de síntese ao sistema que permitem que fótons com energia menor à energia associada ao *band-gap* óptico obtido por espectroscopia UV-Vis promova elétrons da banda de valência para a banda de condução com energias menores àquelas associadas

ao *band-gap* ótico.

A Tabela 7.6 apresenta dados de valores da energia do *band-gap* obtidos neste estudo e na literatura.

TABELA 7.6 – Dados da literatura e deste estudo admitindo erro de 2% relativos a energia do *band-gap* para o Ag_3VO_4 na estrutura cristalina monoclinica

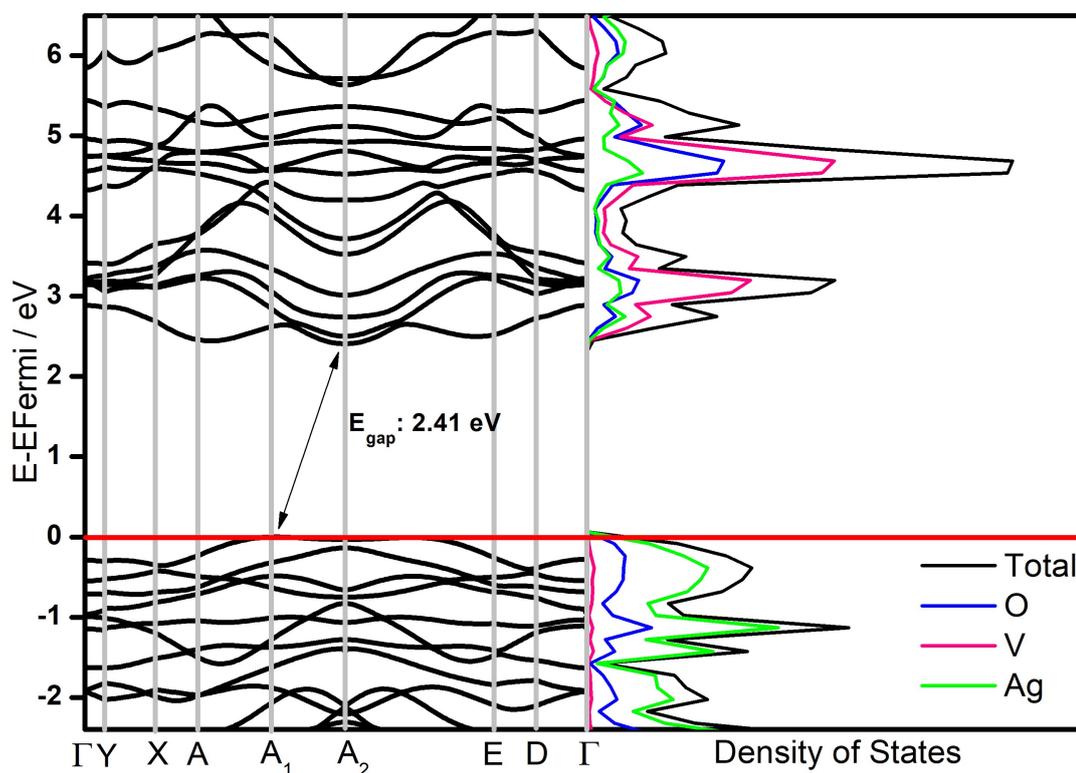
REFERÊNCIA	<i>BAND-GAP</i> RETO	DI- <i>BAND-GAP</i> RETO	INDI-
(CHEMELEWSKI et al., 2015)	2,58	2,18	
(GAO et al., 2017)	2,37	N.R. (Não reportado)	
(ZHANG et al., 2013)	2,05	N.R.	
(KIANTAZH; HABIBI-YANGJEH, 2015a)	2,10	N.R.	
(VALI et al., 2020)	2,58 ±0,04	2,37 ±0,02	
2m	2,41	2,10	
4m	2,38	2,13	
8m	2,34	2,09	
16m	2,39	2,10	
32m	2,35	2,09	
64m	2,33	2,10	

Fonte: Próprio autor.

Os dados encontrados na literatura possuem uma variação que compreende valores desde 2,05 eV à 2,58 eV, o que permite mostrar que os dados teórico e experimental obtidos neste trabalho convergem com a faixa de valores que pode representar o *band-gap* do material Ag_3VO_4 . Os valores obtidos da energia de *band-gap* assumem posições intermediárias, o que pode estar associado ao método de síntese utilizado, que proporciona mudanças estruturais distintas e que afetam a absorção do material. Tais mudanças podem ser oriundas do tamanho quantizado da amostra, dopagem, presença de grupos funcionais na superfície e outros materiais com *band-gap* semelhante e monometálico, vacâncias e tratamento térmicos, o que podem provocar o espalhamento dos valores desta propriedade do material, assim como outros fatores complicadores, como o seguimento inadequado do procedimento de obtenção destes valores (ROY et al., 2018).

Simulações *ab initio* foram realizadas para obter informações sobre a estrutura eletrônica do material. A estrutura de banda e a densidade de estados projetados foram obtidas, veja Figura 7.24.

FIGURA 7.24 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados para o Ag_3VO_4

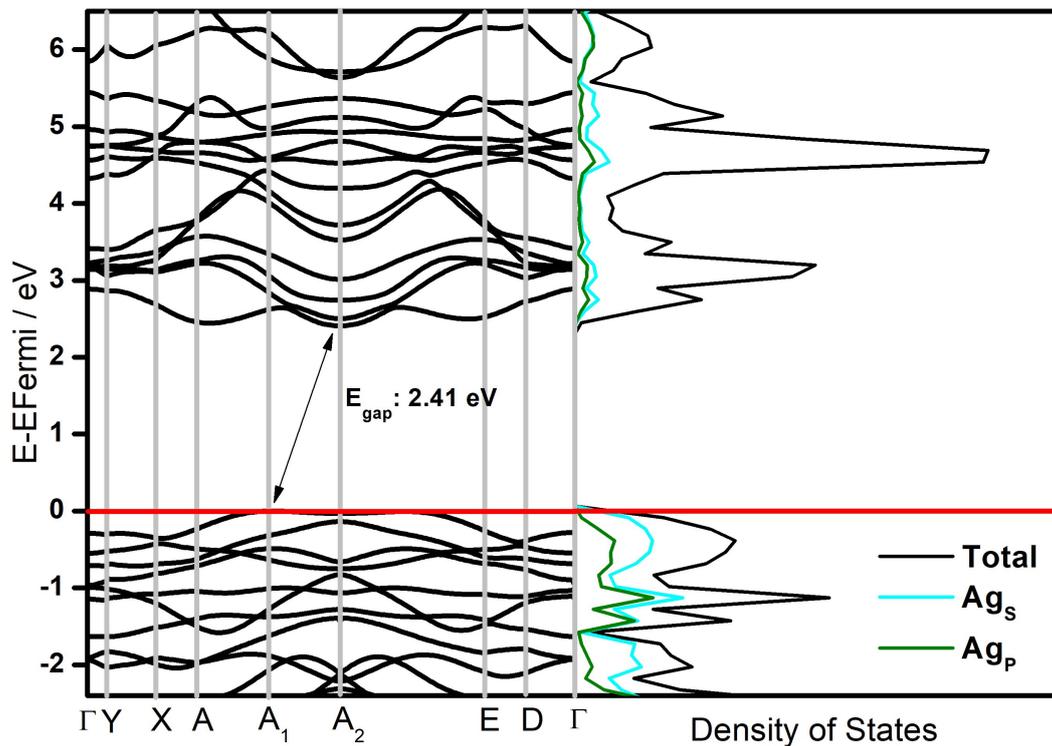


Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 7.24, o ortovanadato de prata possui uma banda de valência formada principalmente pela contribuição de níveis eletrônicos de átomos de prata e oxigênio. Com relação à banda de condução, os átomos de vanádio são os principais responsáveis pela formação dessa banda eletrônica. Contribuições dos níveis eletrônicos presentes nos átomos constituintes permitem a formação da banda de valência e banda de condução, que resulta em *band-gap* com energia equivalente à 2,41 eV. Além disso, a transição eletrônica detectada entre as bandas de valência e condução deve ocorrer nos pontos k de A_1 (220) à A_2 (330) pontos k, o que fornece uma transição eletrônica do tipo indireta. Os resultados estão de acordo com os resultados obtidos na literatura, veja Tabela 7.6. O trabalho de simulação teórica do Ag_3VO_4 de PENG et al. (2021) mostrou que devido a sobreposição parcial entre os orbitais dos átomos oxigênio e prata, a energia de ligação química entre estes átomos é mais fraca do que entre os átomos de vanádio e oxigênio, o que pode explicar a facilidade no rompimentos destas e, portanto, o processo de fotocorrosão.

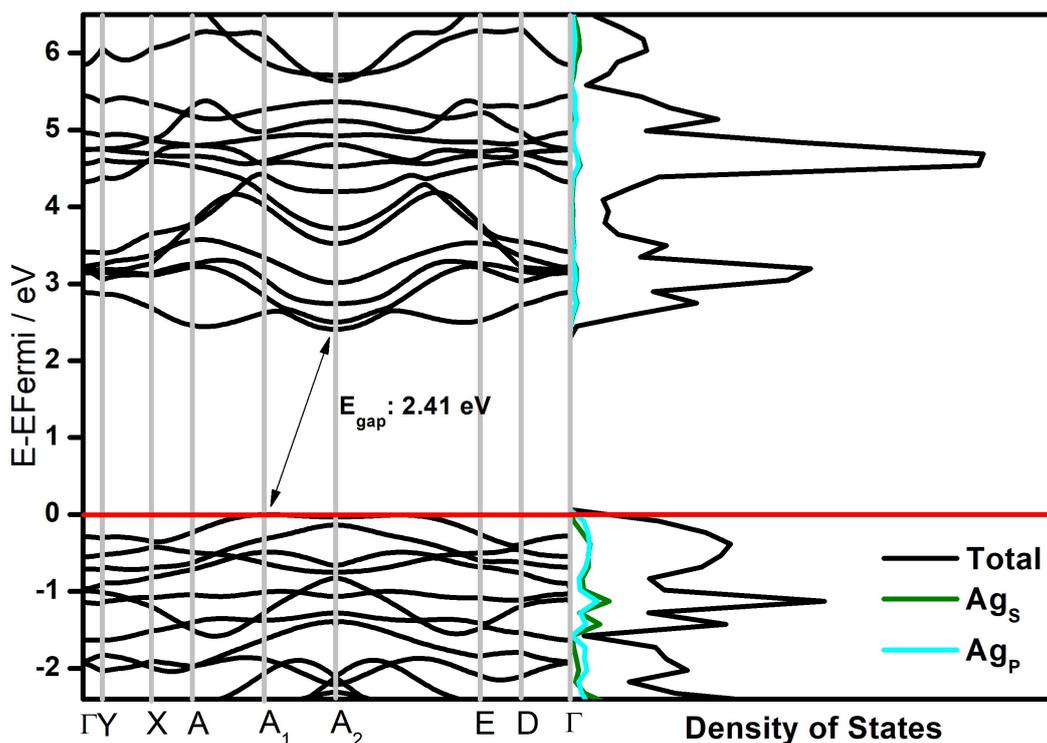
As Figuras 7.25 e 7.26 mostram a estrutura da banda e a densidade de estados projetados nos átomos de prata, considerando todos os átomos de prata em uma célula unitária e apenas átomos de prata não equivalentes (Ag_S e Ag_P), respectivamente.

FIGURA 7.25 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata do Ag_3VO_4



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.26 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata não equivalentes (Ag_S e Ag_P) do Ag_3VO_4



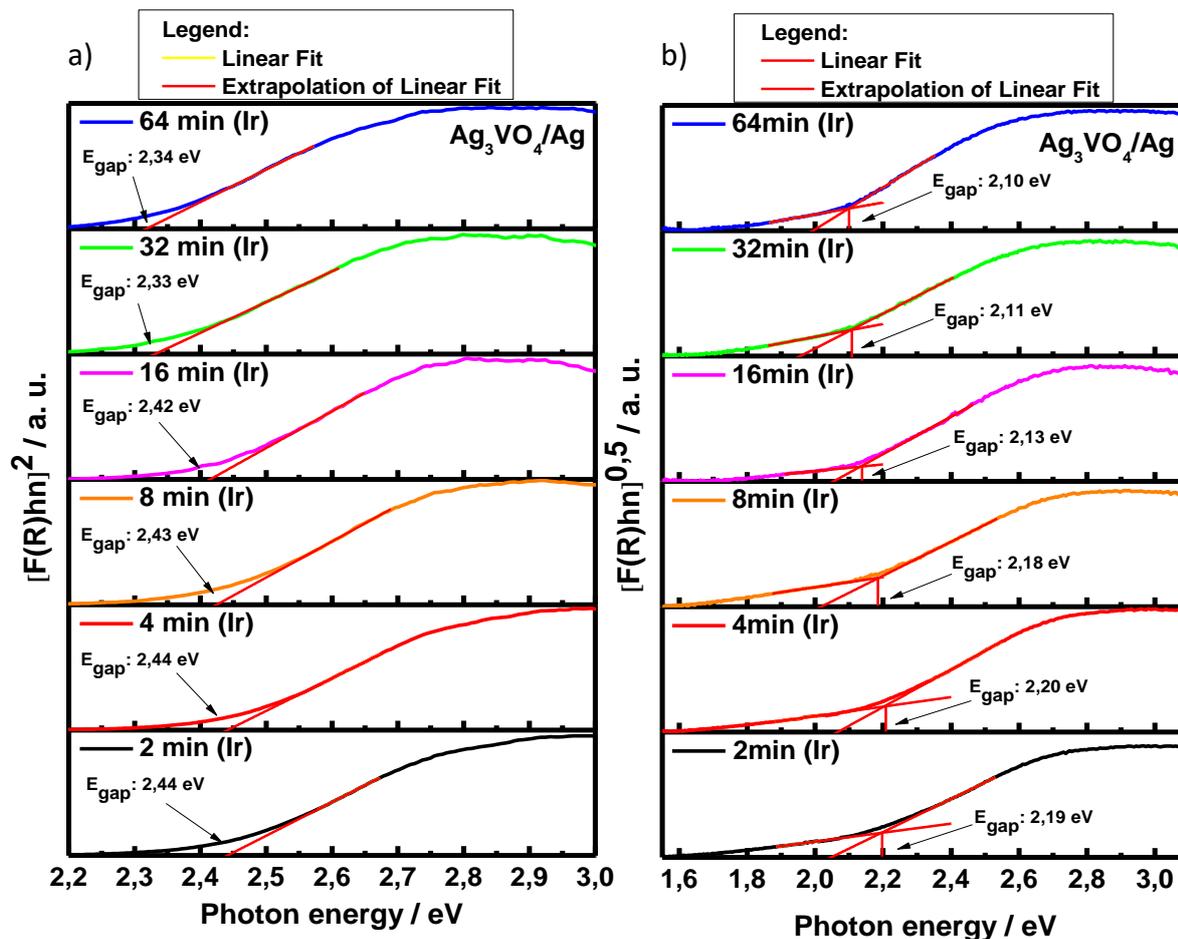
Fonte: Próprio autor.

Considerando a contribuição de todos os átomos de prata (6 átomos) na célula unitária, obtém-se que os átomos de prata pertencentes ao poliedro de coordenação gangorra têm uma maior contribuição na formação da banda de valência, devido a quantidade de átomos de prata superior presente nesse poliedro coordenação na célula unitária (4 átomos).

Na Figura 7.26, espera-se verificar a contribuição individual de diferentes átomos de prata na estrutura de bandas eletrônicas. De acordo com esta Figura, nota-se que esses diferentes átomos de prata não apresentam diferença significativa na contribuição para a intensidade na densidade de estados, o que mostra que uma maior contribuição de Ag_S está relacionada a uma maior quantidade desses átomos de prata na célula unitária e não está relacionada a uma mudança estrutural no material.

As medidas de espectroscopia no modo reflectância difusa foram realizadas para as amostras relativas ao compósito. Os plots de Tauc para as amostras considerando transição eletrônica do tipo direta e indireta são mostrados na Figura 7.27, e seus valores de *band-gap* considerando erro hipotético de $\pm 2\%$ são evidenciados na Tabela 7.7.

FIGURA 7.27 – Estimativa dos valores de *band-gap* direto, em a), e indireto, em b), para as amostras do composto sintetizadas via irradiação laser femto-segundo



Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 7.7 – Dados deste estudo relativos a energia do *band-gap* para o composto considerando um erro de $\pm 2\%$ na estimativa

AMOSTRA	BAND-GAP DIRETO	BAND-GAP INDIRETO
2m (lr)	$2,44 \pm 0,05$	$2,19 \pm 0,04$
4m (lr)	$2,44 \pm 0,05$	$2,20 \pm 0,04$
8m (lr)	$2,43 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,04$
16m (lr)	$2,42 \pm 0,05$	$2,13 \pm 0,04$
32m (lr)	$2,33 \pm 0,05$	$2,11 \pm 0,04$
64m (lr)	$2,34 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,04$

Fonte: Próprio autor.

Ao considerar a influência do parâmetro tempo de síntese no resultado das irradiações destas amostras, nota-se que há diferença maior nos valores obtidos entre as amostras para a energia do *band-gap* direto e indireto. De acordo com a Tabela 7.7, considerando um erro nos valores obtidos de $\pm 2\%$, há uma diminuição desta energia ao se aumentar o tempo de síntese, o que poderia indicar um aumento da implementação de defeitos no sistema nas amostras com maior tempo de síntese, como a formação de maior número de vacâncias de Ag e entre outros. Ao observar a Figura 7.23, o espectro de reflectância sugere a presença de cauda de Urbach nas amostras irradiadas, cujas possíveis razões foram apontadas anteriormente.

Alem da formação de defeitos no material, a variação nos valores de *band-gap* das amostras irradiadas indica que outros efeitos podem influenciar o espectro obtido destas amostras.

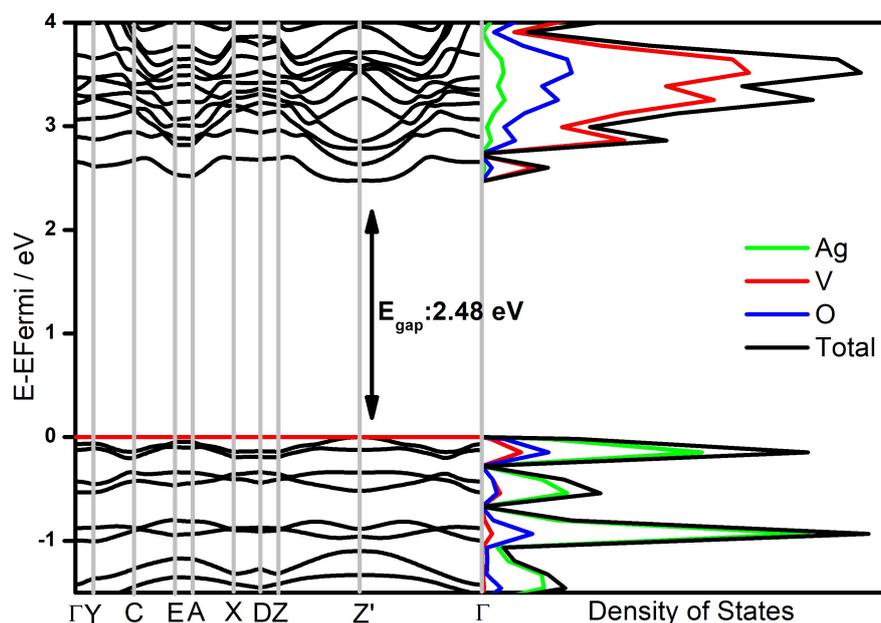
Ao irradiar a amostra, pode ocorrer o processo de segregação, nucleação e crescimento de prata metálica na amostra. Este material na escala nanométrica pode apresentar uma característica bastante peculiar, o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada. É bem conhecido na literatura que nanopartículas de prata provocam a absorção de radiação eletromagnética na região do visível do espectro eletromagnético devido a este fenômeno (AZIZ et al., 2017; KITAJIMA, 1997; TAN et al., 2013). O estudo de AZIZ et al. (2017) reporta que ao realizar espectroscopia eletrônica UV-Vis no modo reflectância difusa em amostras de quitosana com nanopartículas de prata, este detectou que as nanopartículas absorviam em um comprimento de onda de cerca de 420 nm. Outro estudo reporta que ao aumentar a concentração de nanopartículas de prata, nota-se em aumento da intensidade da banda de absorção por ressonância plasmônica de superfície localizada (KITAJIMA, 1997), evidenciando que o efeito é bastante significativo e sensível a sua quantidade na amostra. Além disso, o estudo de TAN et al. (2013) mostra que, ao aumentar o tamanho dos nanoobjetos de prata, observa-se o deslocamento da região de absorção para comprimentos de onda superiores, cujo pico de absorção variou de 546 nm, para partículas com tamanho de cerca de 30 nm, à 1130 nm, para partículas de cerca de 210 nm. Ao se observar o espectro obtido para as amostras na Figura 7.23, nota-se que, ao considerar a absorção das nanopartículas de prata fornecidas pelos estudos citados, tal absorção pode coincidir ou estar próxima a região de absorção do Ag_3VO_4 , o que deve influenciar nos valores de *band-gap* e espectros obtidos.

Alem da presença de prata metálica nas amostras do compósito, a difração de raios X mostrou que o $\beta\text{-AgVO}_3$ é um dos constituintes das amostras irradiadas. A literatura reporta que o *band-gap* deste material pode variar de 1,88 eV à 2,04 eV (OLIVEIRA et al., 2016), o que corresponde a fótons com comprimentos de onda de aproximadamente 659 nm à 607 nm respectivamente. Ao observar a Figura 7.23, nota-se que a presença deste material pode absorver em regiões correspondentes ao orto vanadato de prata. Neste sentido, é possível que o efeito por ressonância plasmônica

de superfície localizada das partículas de prata e a presença de metavanadato de prata tenham sido suficientemente significativo para influenciar nos espectros obtidos e impossibilitar que valores relativos ao *band-gap* ótico do Ag_3VO_4 com defeitos produzidos pela irradiação sejam obtidos com nível adequado de segurança. Por estes motivos, a consideração destes resultados tornam-se inadequadas.

Devido a presença do metavanadato de prata no compósito, informações sobre a sua estrutura eletrônica foram obtidas por meio de cálculos computacionais da estrutura de bandas e densidade de estado projetado nos átomos. Parte dos resultados estão presentes na Figura 7.28.

FIGURA 7.28 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados do AgVO_3



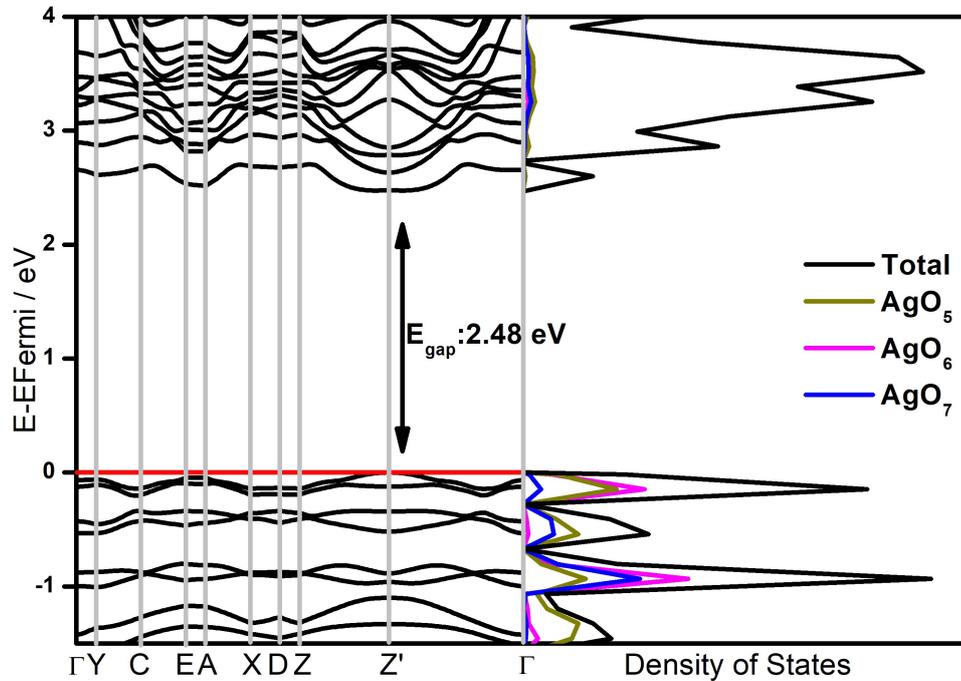
Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados, a banda de valência é formada principalmente pela contribuição dos níveis eletrônicos dos átomos de Ag e O e da banda de condução pelos átomos V. Além disso, a estrutura eletrônica apresenta uma transição direta entre os pontos k Z' (300) para Z' (300) e uma energia de *band-gap* equivalente à 2,48 eV. A literatura fornece dados experimentais bastante diversos sobre a energia do *band-gap* e a formação das bandas de estrutura eletrônicas (MENEZES et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2016). O estudo de MENEZES et al. (2019) realizou a síntese de β -Ag por distintas rotas e obteve valores de energia correspondentes à 1,72 eV, 1,90 eV, 2,45 eV e 2,50 eV. Diante dessa literatura, é possível dizer razoavelmente que o valor teórico do *band-gap* calculado está de acordo com o que foi observado experimentalmente, assim como a composição teórica das bandas de valência e de condução.

As Figuras 7.29 e 7.30 mostram a estrutura de banda e a densidade de estados projetados nos átomos de prata. A Figura 7.29 mostra a contribuição de cada

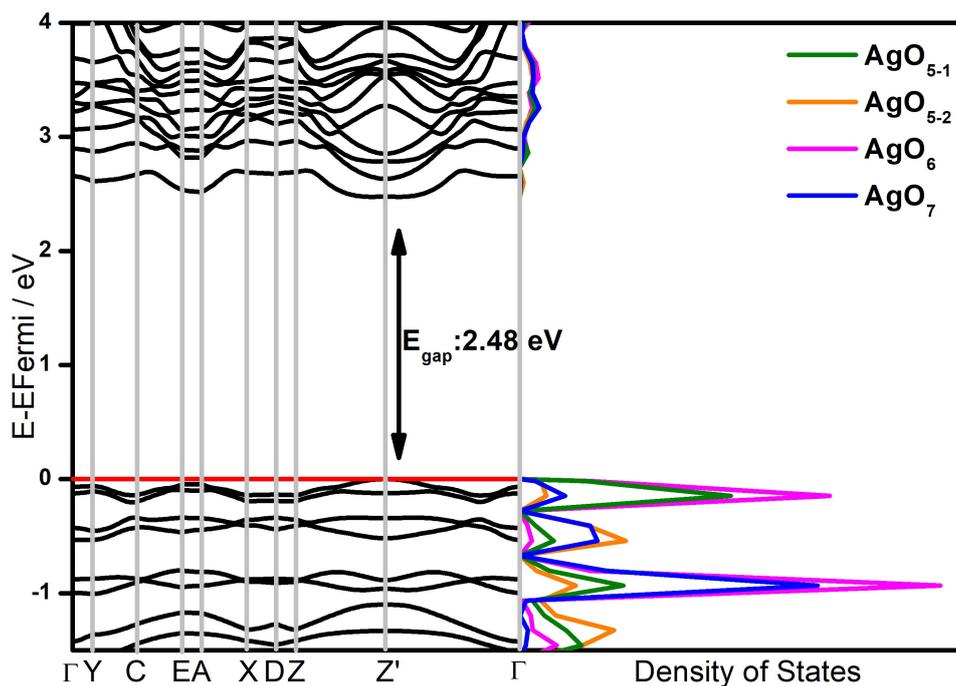
átomo de prata em seus diferentes poliedros de coordenação em relação à intensidade total da densidade de estados. A Figura 7.30 mostra a contribuição de um único átomo de prata não equivalente em cada poliedro de coordenação diferente na intensidade da densidade de estados.

FIGURA 7.29 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados em todos os átomos de prata do AgVO_3



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.30 – Estrutura de banda e densidade de estados projetados em cada átomo de prata não equivalente do AgVO_3



Fonte: Próprio autor.

A densidade de estados projetada em todos os átomos (4 átomos na célula unitária) dos diferentes átomos de prata (AgO_5 , AgO_6 e AgO_7) revela que a contribuição dos níveis eletrônicos não é semelhante no topo da banda de valência, ao contrário do Ag_3VO_4 que tem uma contribuição semelhante dos átomos de Ag, e semelhante na base da banda de condução. Torna-se mais claro ao analisar a contribuição para a intensidade da densidade de estados (Figura 7.30) de apenas um átomo de prata de cada poliedro de coordenação, onde é possível perceber que há diferentes contribuições na construção da banda de valência pelos átomos de prata. O resultado mostra que alterações na coordenação, como adição de átomos na coordenação ou alterações nos parâmetros da ligação química, podem influenciar em mudanças na estrutura eletrônica.

7.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que se utiliza do espalhamento inelástico da luz para obter informações relacionadas as características estruturais dos cristais, identificação de composição química e suas diferentes organizações no espaço e ordem/desordem a curto alcance (BAHFENNE et al., 2011; KITAJIMA, 1997; OLIVEIRA et al., 2016; YOGI et al., 2018). A fim de facilitar a discussão desta subseção, convém-se iniciá-la por meio de alguns resultados dos cálculos teóricos realizados.

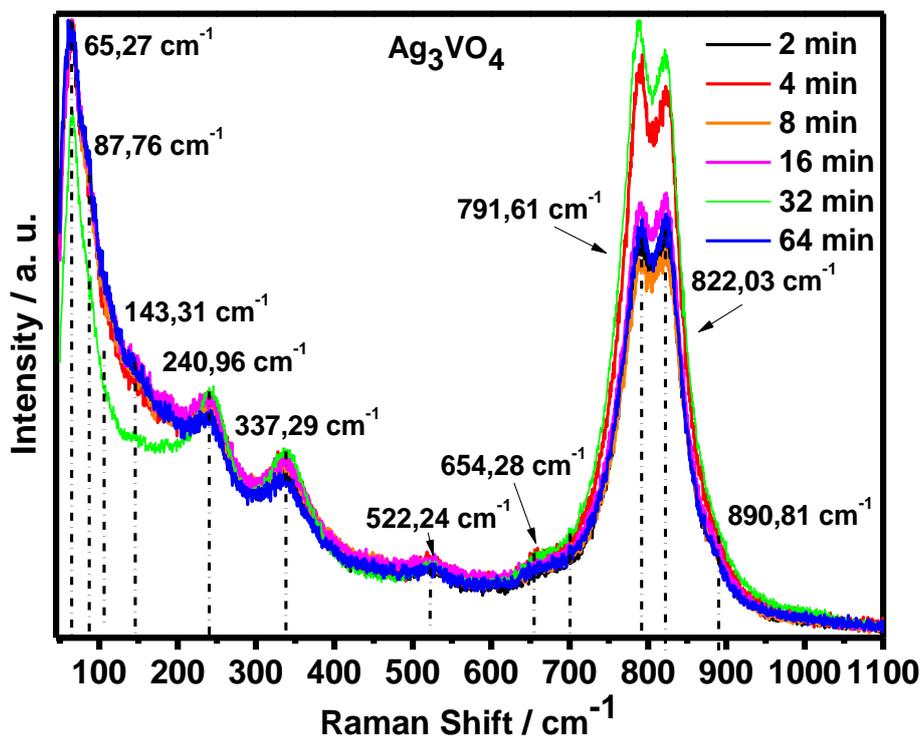
Como mencionado na subseção 7.1, o ortovanadato de prata na forma de estrutura cristalina monoclinica apresenta, segundo os cálculos teóricos realizados, grupo espacial $C_{2/c}$, simetria do grupo pontual de C_{2h} ($2/m$) e quatro unidades de fórmula molecular por unidade de célula ($Z=4$) e que pode ser confirmado pela literatura (ALBRECHT et al., 2007; CLOET et al., 2012a). Além disso, a estrutura deste material pode ser dividida nos clusters que o constituem, o $[VO_4]$, que assume uma geometria tetraedral, e os dois clusters de $[AgO_4]$, que possuem geometrias do tipo gangorra e quadrado planar. A estrutura possui 21 modos Raman ativos, que podem ser determinados pelas seguintes representações irredutíveis de suas vibrações no ponto Γ da zona de Brillouin, segundo a equação abaixo:

$$\Gamma = 10A_g + 11B_g \quad (7.1)$$

As Figuras 7.31 e 7.32 ilustram os espectros Raman normalizados para as amostras de Ag_3VO_4 sintetizadas variando o tempo de síntese. A distinção entre os modos vibracionais e seus tipos de vibração, assim como suas atribuições aos modos experimentais contribuem significativamente para a compreensão da estrutura e suas possíveis alterações por meio desta técnica. A Tabela 7.8 fornece a localização teórica e experimental no espectro Raman de cada modo vibracional Raman ativo por meio de seu número de onda, assim como o tipo de vibração e os clusters responsáveis por tal para a estrutura monoclinica do ortovanadato de prata. A Figura 7.33 mostra os espectros Raman normalizados para as amostras de Ag_3VO_4 sintetizadas à 2 min e 64 min e o espectro Raman teorico.

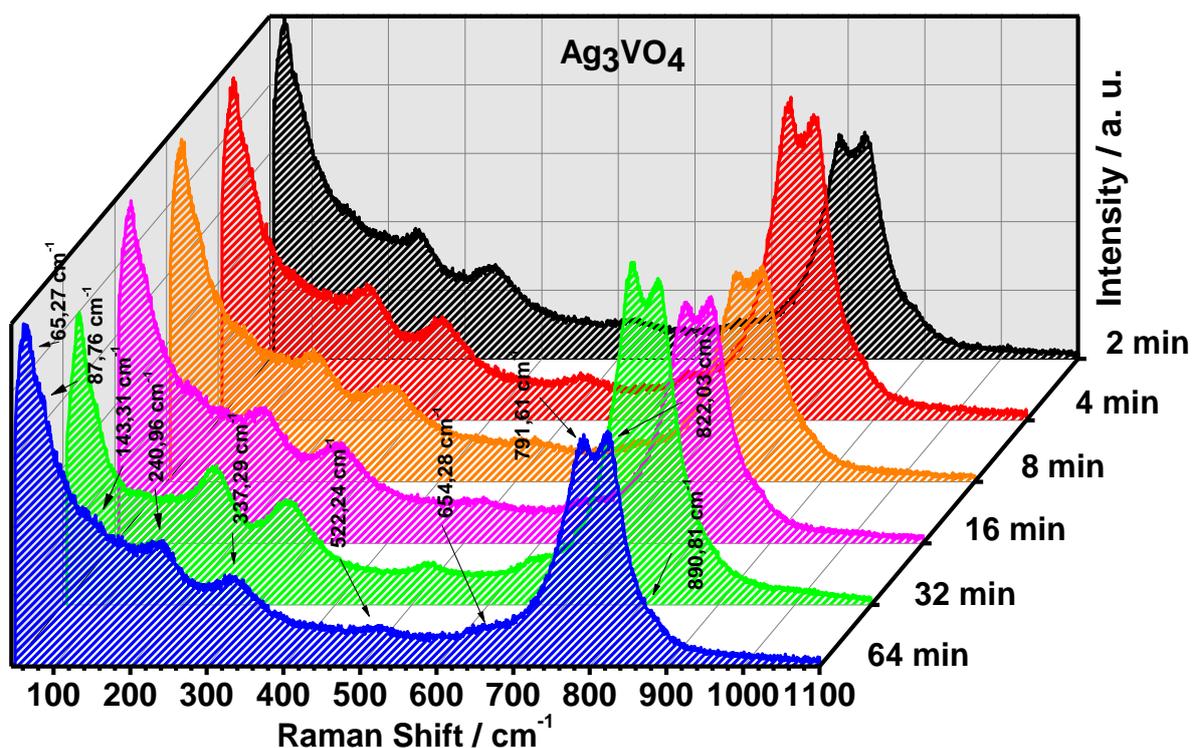
Primeiramente, ao observar os espectros sobrepostos na Figura 7.31 e 7.32, nota-se que todos os espectros possuem o mesmo comportamento, cujas posições e quantidade dos modos vibracionais experimentais identificados são praticamente os mesmos. Além disso é possível notar que os modos vibracionais possuem alargamento nos espectros, o que pode sugerir desordem à curto alcance, diferença no tamanho médio dos cristais ou diferença nas força de interação entre as espécies constituintes (OLIVEIRA et al., 2016). As razões mencionadas para o alargamento podem estar associados ao método de produção dos cristais de ortovanadato de prata, e que, diante do exposto, revela que a influência no tempo na formação dos cristais aparentemente não imprime mudanças significativas na estrutura à curto alcance deste material, mas que mostra controle e reprodutibilidade na formação destes materiais, e cujo espectro pode diferir de outros espectros produzidos por outros métodos de síntese, como os encontrados por VALI et al. (2020) e ZAKI et al. (2021).

FIGURA 7.31 – Espectros Raman experimentais para as amostras de Ag_3VO_4 obtidas por MHAM variando o tempo de síntese



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.32 – Espectros Raman experimentais deslocados tridimensionalmente para as amostras de Ag_3VO_4 obtidas por MHAM variando o tempo de síntese



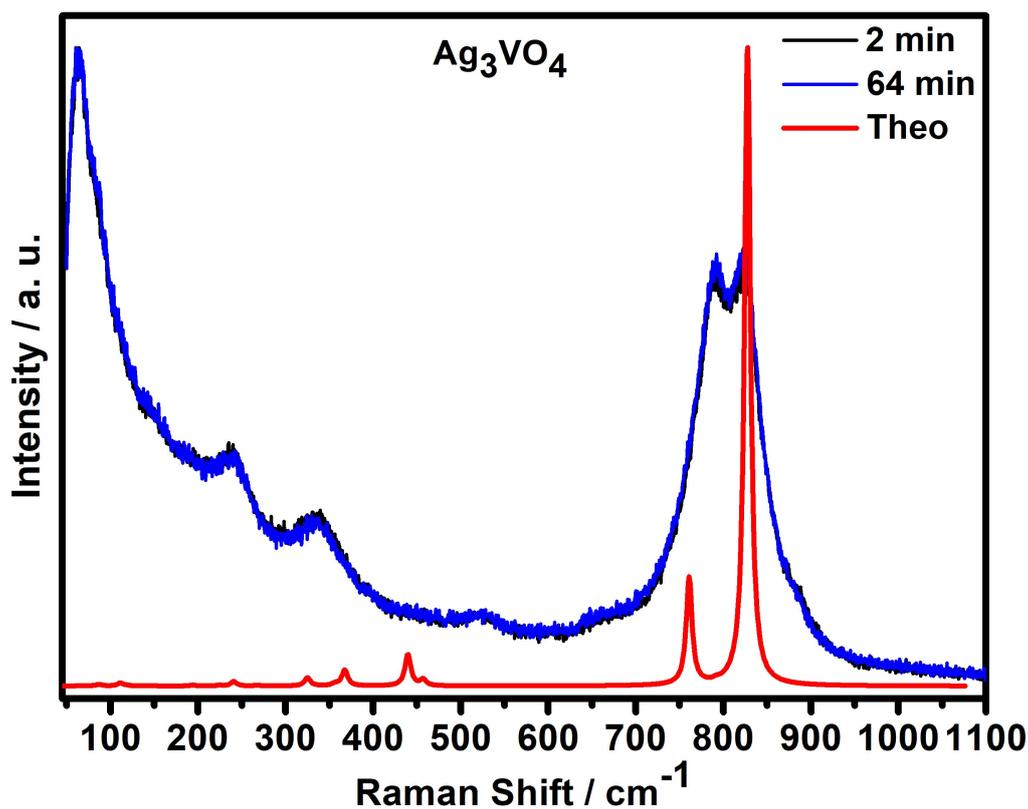
Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 7.8 – Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais e seus tipos correspondentes de vibração para Ag_3VO_4 . A letra subscrita corresponde aos sítios Ag(S), do tipo gangorra, e Ag(P), do tipo quadrado planar

Experimental (cm^{-1})	Teorico (cm^{-1})	Tipo de Vibração
65,27	63,88	Vibrações do tipo <i>twisting</i> e <i>rocking</i> nos clusters $[\text{VO}_4]$ e $[\text{Ag}_S\text{O}_4]$
87,76	87,61	Vibrações do tipo tesoura no cluster $[\text{VO}_4]$ e vibrações do tipo <i>twisting</i> e <i>rocking</i> no cluster $[\text{Ag}_S\text{O}_4]$
143,31	146,55	Vibrações do tipo <i>Rocking</i> no cluster $[\text{VO}_4]$ e tesoura, <i>wagging</i> e estiramento assimétrico no cluster $[\text{Ag}_S\text{O}_4]$
240,96	240,76	Vibrações do tipo <i>rocking</i> no cluster $[\text{VO}_4]$ e tesoura e estiramento assimétrico no cluster $[\text{Ag}_S\text{O}_4]$
337,29	325,01	Vibrações do tipo tesoura e <i>twisting</i> no cluster $[\text{VO}_4]$
522,24	-	-
654,28	-	-
791,61	791,86	Vibrações do tipo estiramento assimétrico e <i>wagging</i> no cluster $[\text{VO}_4]$
822,03	827,34	Vibrações do tipo estiramento assimétrico e <i>wagging</i> no cluster $[\text{VO}_4]$
890,81	-	-

Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.33 – Espectros Raman Teorico e Experimental para Ag_3VO_4



Fonte: Próprio autor.

Os espectros Raman experimentais fornecem 10 modos vibracionais detectáveis, enquanto que, como mencionado, os cálculos teóricos apresentam 21 modos ativos. O fato de que o alargamento dos modos observados é relativamente elevado e possíveis deslocamentos podem ocorrer devido ao desvio da idealidade, como a inserção de defeitos e tensões na rede (HOANG et al., 2019; KHARLAMOVA, 2015; MIGNUZZI et al., 2015), tornam as atribuições do tipo de vibração difícil. Neste sentido, há uma tentativa de atribuição dos modos de vibração observados em relação àqueles teóricos, e que pode ser observado na Tabela 7.8. Além disso, é sempre importante mencionar que os cálculos teóricos realizados possuem aproximações e não consideram efeitos dinâmicos e de temperatura, e a formação de defeitos no material, proporcionando um distanciamento em relação ao espectro experimental, embora os resultados (Figura 7.33 e Tabela 7.8) demonstrem que há uma boa concordância com os valores experimentais.

Outro motivo relacionado ao alargamento de picos Raman é explicado a seguir. Ao submeter um material a uma tensão compressiva, parte dos átomos presentes neste material sofrem deslocamentos das suas posições, de forma que estes se tornem mais próximos, o que significa que há uma diminuição do comprimento da ligação química entre estes. Então, a tensão compressiva reflete em um aumento da constante de força entre os átomos, conseqüentemente, provoca um crescimento

da frequência de vibração ($\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \frac{k^{1/2}}{\mu^{1/2}}$; μ = massa reduzida; c = velocidade da luz; k = constante de mola) (LEVINE, 2000; HOANG et al., 2019). A compressão, portanto, resulta em deslocamentos de picos Raman para frequências mais elevadas, o que ocorre ao contrário no caso de uma tensão de tração (HOANG et al., 2019). Esse tipo de análise torna-se importante porque pode fornecer informações sobre as forças das ligações químicas - fornecidas pela constante elástica - presentes na estrutura. Portanto, a Tabela 7.8 indica que as ligações químicas entre os átomos de vanádio e oxigênio podem ser mais fortes do que as ligações químicas entre os átomos de prata e oxigênio, conferindo com o relatado na literatura para a identificação do Ag_3VO_4 como semicondutor do tipo-p (TRIMARCHI et al., 2011). Por meio da análise do Rietveld, é possível verificar que há a expansão da rede em relação à literatura e a formação de microtensões na rede, e, devido a existência dessas regiões não uniformes gerados pela presença de compressão e expansão local da rede, espera-se que, a nível microscópico possa existir a indução de deslocamento dos picos, caso haja contribuição maior de uma das tensões, ou de seus alargamentos, no caso da presença de microtensão (HOANG et al., 2019).

Considerando os cinco modos vibracionais mais intensos no espectro Raman teórico, obtém-se os picos em $325,01 \text{ cm}^{-1}$, $367,59 \text{ cm}^{-1}$, $439,63 \text{ cm}^{-1}$, $760,93 \text{ cm}^{-1}$ e $827,60 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, de acordo com a Tabela 7.8, os picos relativos às frequências Raman obtidas experimentalmente foram atribuídos às frequências obtidas teoricamente com valores mais próximos. Tais atribuições serão mencionadas abaixo.

De acordo com os resultados dos cálculos teóricos relacionados à produção do espectro Raman teórico para o ortovanadato de prata, os picos relacionados às frequências menores a $325,01 \text{ cm}^{-1}$ correspondem a todos os tipos de vibrações (*twisting*, *rocking*, tesoura, *wagging* e estiramento) envolvendo ligações V-O e ligações Ag-O do Ag_5O_4 , cujas frequências de vibração envolvem vibrações atômicas complexas e coordenadas neste material. O pico identificado em $63,88 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído principalmente à vibrações de *twisting* e *rocking* em poliedros tetraédricos [VO_4] e em cluster de prata do tipo gangorra [Ag_5O_4]. Em $87,61 \text{ cm}^{-1}$, as vibrações atômicas ocorrem principalmente por vibrações do tipo tesoura em poliedros tetraédricos [VO_4] e clusters de prata do tipo gangorra [Ag_5O_4]. No pico localizado em $146,55 \text{ cm}^{-1}$ são detectadas vibrações atômicas do tipo *rocking* no poliedro tetraédrico [VO_4] e vibrações atômicas do tipo tesoura, *wagging* e, principalmente, estiramento assimétrico no cluster do tipo gangorra dos poliedros de prata [Ag_5O_4]. Em $240,76 \text{ cm}^{-1}$, as vibrações atômicas estão associadas a vibrações do tipo *rocking* em poliedros tetraédricos [VO_4] e vibrações do tipo tesoura e estiramento assimétrico em poliedros de prata do tipo gangorra [Ag_5O_4].

A partir de $325,01 \text{ cm}^{-1}$, nota-se que há uma diminuição na contribuição ativa dos átomos de prata para a vibração atômica. Na frequência correspondente a este número de onda, o modo Raman ativo está associado principalmente a vibrações do

tipo tesoura e *twisting* no poliedro tetraédrico [VO₄]. Nos números de onda equivalentes à 791,86 cm⁻¹ e 827,34 cm⁻¹, as vibrações sofrem contribuições do tipo estiramento assimétrico e vibrações e *wagging* no poliedro tetraédrico [VO₄].

Em relação aos picos teóricos mais intensos obtidos teoricamente, estes podem ser atribuídos principalmente a vibrações do tipo tesoura, *twisting* e estiramento assimétrico no poliedro tetraédrico [VO₄] e vibração do tipo tesoura e *rocking* em poliedros do tipo gangorra de cluster de prata [Ag₅O₄] à 367,59 cm⁻¹; vibrações do tipo tesoura em poliedro tetraédrico [VO₄] e vibrações do tipo tesoura e estiramento assimétrico em poliedros da prata do tipo gangorra [Ag₅O₄] à 439,63 cm⁻¹; estiramento simétrico e assimétrico em poliedro tetraédrico [VO₄] à 760,93 cm⁻¹ e estiramento simétrico em poliedro tetraédrico [VO₄] à 827,60 cm⁻¹.

Observa-se que os picos teóricos mais intensos não reproduzem o experimental, exceto em 325,01 cm⁻¹, e considerando as bandas observadas experimentalmente em 522,24 cm⁻¹, 654,28 cm⁻¹ e 890,81 cm⁻¹, estas não são teoricamente verificadas. Tais observações podem sugerir a presença de uma quebra de simetria estrutural devido ao desvio da idealidade do sistema e de outros fatores experimentais, estar relacionada às aproximações teóricas utilizadas durante a simulação computacional e à dificuldade em atribuir os picos devido à proximidade das frequências teóricas obtidas. Mesmo neste caso, os resultados teóricos têm um bom acordo com os valores experimentais.

A Tabela 7.9 fornece os valores dos números de onda teóricos e experimentais e as suas respectivas atribuições de modos vibracionais considerando dados deste trabalho e da literatura. Os valores encontrados na literatura referem-se à outras classes de vanadatos (CaV₆O₁₆·H₂O, CaV₂O₆·2H₂O, Na₂V₆O₁₆·3H₂O, KMgV₅O₁₄·8H₂O, Ca₃V₁₀O₂₈·17H₂O¹; BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂, Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O²; α-AgVO₃³), e, diante dos valores encontrados, percebe-se que há outras atribuições aos modos experimentais observados na literatura. Nota-se que é possível identificar valores de número de onda próximos aqueles encontrados na literatura, considerando diferentes classes de vanadatos. Contudo, em relação ao tipo de vibração, nota-se que há divergência em relação às atribuições. Estas divergências podem ser explicadas considerando, novamente, a limitação dos cálculos teóricos que não abrangem efeitos dinâmicos, de temperatura e a formação de defeitos e apresentam outras aproximações, o que interfere diretamente no espectro vibracional obtido; a utilização de dados da literatura que consideram outras classes de vanadatos; ou a atribuição inadequada da literatura aos modos vibracionais observados.

TABELA 7.9 – Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais e seus tipos correspondentes de vibração considerando dados deste trabalho e da literatura. A letra subscrita corresponde aos sítios Ag(S), do tipo gangorra, e Ag(P), do tipo quadrado planar

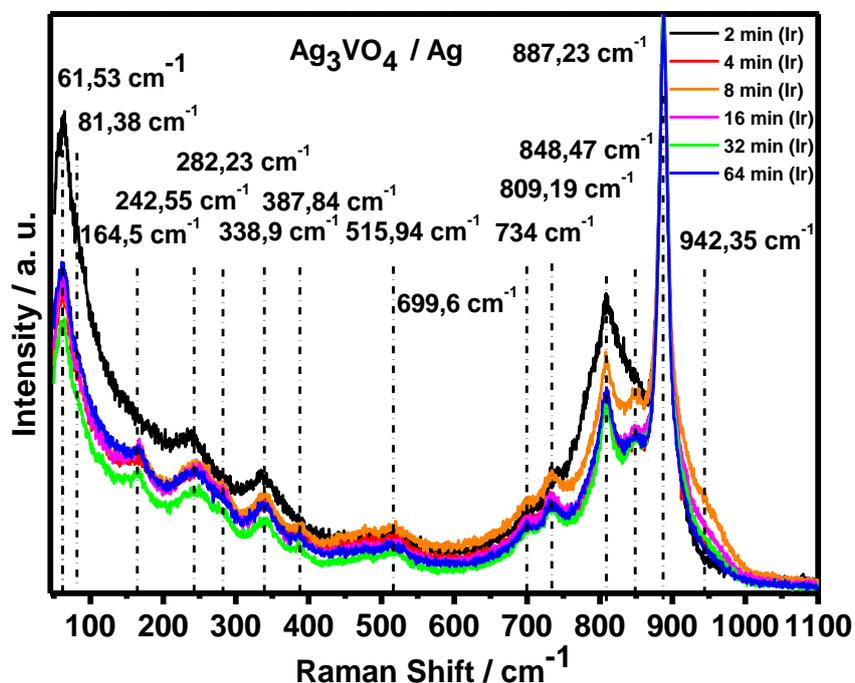
Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Literatura (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração da Literatura (cm ⁻¹)
65,27	63,88	Vibrações do tipo <i>twisting</i> e <i>rocking</i> nos clusters [VO ₄] e [Ag _S O ₄]	<240 ¹ / <185 ²	Ligações Metal-O, subunidade VO e vibrações de rede ¹ / Vibrações de rede ²
87,76	87,61	Vibrações do tipo tesoura no cluster [VO ₄] e vibrações do tipo <i>twisting</i> e <i>rocking</i> no cluster [Ag _S O ₄]	<240 ¹ / <185 ²	Ligações Metal-O, subunidade VO e vibrações de rede ¹ / Vibrações de rede ²
143,31	146,55	Vibrações do tipo <i>Rocking</i> no cluster [VO ₄] e tesoura, <i>wagging</i> e estiramento assimétrico no cluster [Ag _S O ₄]	<240 ¹ / <185 ²	Ligações Metal-O, subunidade VO e vibrações de rede ¹ / Vibrações de rede ²
240,96	240,76	Vibrações do tipo <i>rocking</i> , tesoura e estiramento assimétrico nos clusters [VO ₄] e [Ag _S O ₄]	245 ²	Vibrações do tipo tesoura nas ligações químicas V-O-V ²
337,29	325,01	Vibrações do tipo tesoura e <i>twisting</i> no cluster [VO ₄]	332 ²	Vibrações do tipo tesoura do cluster [VO ₄ ⁻³] ²
522,24	-	-	511 ²	Vibrações do tipo tesoura do cluster [VO ₄ ³⁻] ²
654,28	-	-		
791,61	791,86	Vibrações do tipo estiramento assimétrico e <i>wagging</i> no cluster [VO ₄]	750 ²	Vibrações do tipo estiramento assimétrico no cluster [VO ₄ ³⁻] ²

822,03	827,34	Vibrações do tipo estiramento assimétrico e <i>wagging</i> no cluster $[VO_4]$	821 ²	Vibrações do tipo estiramento simétrico no cluster $[VO_4^{-3}]^2$
890,81	-	-	873 886 ³ 896 ³	e Estiramento de pontes V-O-Ag ³ / Vibrações do tipo estiramento de pontes Ag-O-Ag ³

Fonte: Dados foram baseados neste trabalho e nos trabalhos de FROST et al. (2005)⁽¹⁾, FROST et al. (2011)⁽²⁾ e OLIVEIRA et al. (2017)⁽³⁾.

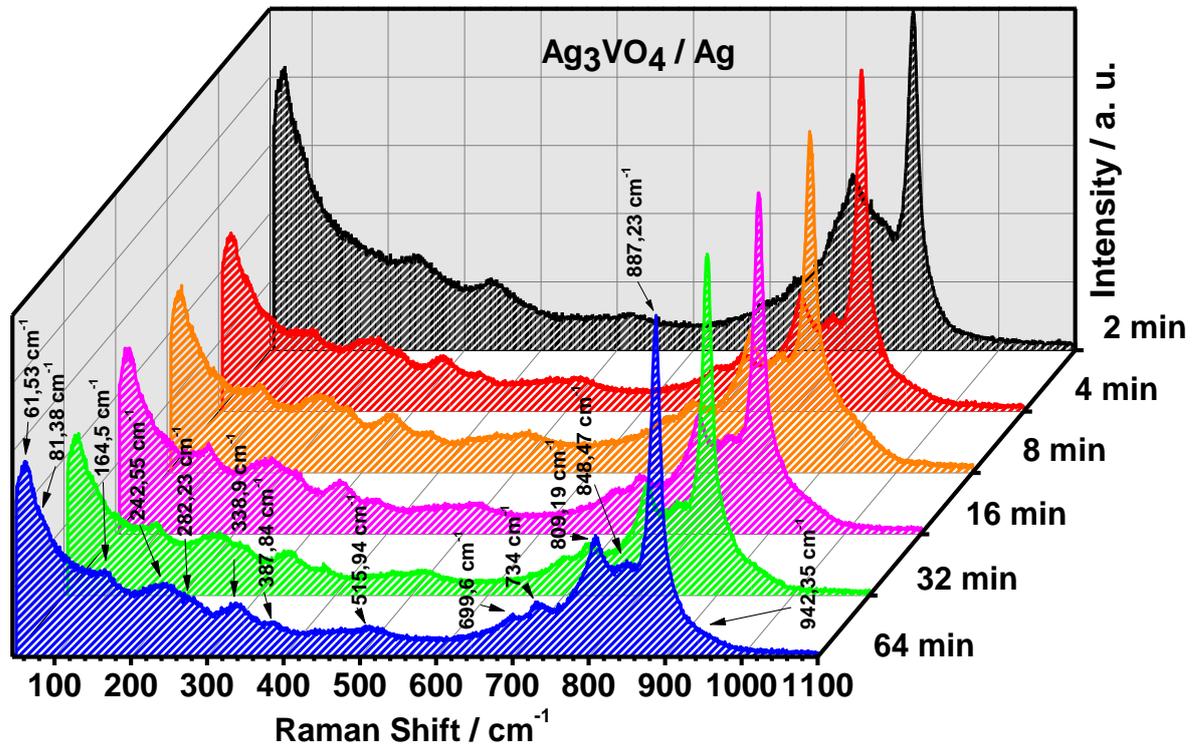
As Figuras 7.34 e 7.35 apresentam os espectros Raman observados para as amostras de compósito obtidas por irradiação por laser pulsado em femtosegundo. Nota-se, primeiramente, a presença de características comuns entre estes espectros, e que há, também, uma mudança significativa em relação aos espectros formados pelo ortovanadato de prata monofásico.

FIGURA 7.34 – Espectros Raman experimentais para as amostras de compósito obtidas por irradiação de laser pulsado em femtosegundo



Fonte: Próprio autor (2023).

FIGURA 7.35 – Espectros Raman experimentais deslocados tridimensionalmente para as amostras de composto obtidas por irradiação de laser pulsado em femtosegundo



Fonte: Próprio autor (2023).

Os espectros sobrepostos apresentados pela Figura 7.34 e na Figura 7.35 possuem o mesmo comportamento, cujas posições e quantidade dos modos vibracionais experimentais identificados são praticamente os mesmos, com a presença de variações na intensidade em modos vibracionais. A presença deste comportamento similar entre as amostras evidencia o caráter reprodutível de efeitos à curta distância do método utilizado para a formação do compósito, cuja característica de reprodutibilidade da técnica já era reportada pela literatura (JIANG; TSAI, 2005; JIANG et al., 2018). Por outro lado, as alterações proporcionadas no perfil do espectro por este método, que são similares em todas as amostras, não demonstram que independentemente do método utilizado anteriormente para a síntese do ortovanadato de prata acarretará neste perfil mostrado pelas Figuras 7.34 e 7.35. Os autores JIANG; TSAI (2005) e JIANG et al. (2018) relataram que ao utilizar laser em femtosegundo, os processos que ocorrem devido as ionizações não-lineares são praticamente independentes das condições iniciais de defeitos das amostras alvo, o que torna o processo determinístico e reprodutível para qualquer classe de material. De fato, neste trabalho, nota-se que há a reprodução do mesmo comportamento nas amostras, considerando que as amostras de ortovanadato de prata apresentaram comportamento bastante semelhantes entre si antes da irradiação.

Os espectros Raman experimentais para o compósito fornecem 14 mo-

dos vibracionais detectáveis, enquanto que, como mencionado, os cálculos teóricos apresentam 21 modos ativos e os espectros experimentais apresentaram 10 modos vibracionais detectáveis relativos ao ortovanadato de prata monofásico, o que significa diferença de 4 modos vibracionais entre o compósito e o Ag_3VO_4 .

A partir das Figuras 7.34 e 7.35, nota-se que ha alargamento em modos vibracionais nos espectros Raman, o que pode ser justificado pelas mesmas razões do caso anterior, como a presença de modos vibracionais ativos próximos em termos de número de onda, desvios da idealidade, como a inserção de defeitos e tensões na rede (OLIVEIRA et al., 2016); e que há o surgimento de picos Raman estreitos mais definidos, diferentemente do caso do material monofásico, o que pode sinalizar para a formação de um material que possui modos vibracionais que apresentam menor influencia dos defeitos no alargamento dos picos Raman que o representam.

Os espectros Raman apresentam deslocamento da linha de base em todas as amostras (Ag_3VO_4 e compósito). Tais espectros devem conter informações da amostra e a presença de ruídos (HE et al., 2014). Considerando que nenhum método de correção para a linha de base foi aplicado, limita-se as informações que podem ser extraídas destes espectros (HE et al., 2014). A influencia de ruídos nas intensidades dos picos Raman experimentais impossibilita a comparação relativa das intensidades verdadeiras intra e inter espectros.

Outra característica importante, além da mudança no número dos modos vibracionais observados, é a mudança significativa do perfil do espectro em relação ao material monofásico e que difere de outros espectros produzidos por outros métodos de síntese do ortovanadato de prata, como os encontrados por VALI et al. (2020) e ZAKI et al. (2021). Tal razão pode estar associada à espectroscopia Raman amplificada por superfície, que será comentada logo abaixo.

Ao realizar medidas de espectroscopia Raman padrão, sinais fracos são obtidos pelo efeito Raman (VANDENABEELE, 2013). A presença de um substrato de prata coloidal em contato com outros materiais pode aprimorar o sinal Raman drasticamente, o que é possível de alcançar um aumento com fator de 10^{14} (SMITH et al., 2005; VANDENABEELE, 2013). Esta técnica de aprimoramento do espalhamento Raman é conhecida como espectroscopia Raman amplificada por superfície.

A intensificação do sinal pode ocorrer pela interação entre um determinado material e o substrato (VANDENABEELE, 2013). A natureza da interação pode estar relacionada com o tipo de ligação química existente, cuja interações podem ser relativamente fracas (Van der Waals, dipolo-dipolo, etc.), que estão associadas à fisissorção, e/ou ligações químicas primárias entre o material e o substrato, que estão associadas à quimissorção (VANDENABEELE, 2013). Outro efeito relacionado com a interação entre estes materiais é o de orientação, cujo o espectro Raman é dependente da orientação; e em casos de materiais alinhados ao substrato, o sinal pode ser aumentado (VANDENABEELE, 2013).

A contribuição significativa para o aumento do sinal Raman está relacionado com um aprimoramento eletromagnético (VANDENABEELE, 2013). Ao submeter partículas de prata suficientemente pequenas - menores do que o comprimento de onda do laser - à interação com campo eletromagnético oscilante, os elétrons presentes na banda de condução podem sofrer efeito de força ocasionando uma oscilação destes, de modo que tal oscilação pode estar em fase com a radiação eletromagnética incidente (VANDENABEELE, 2013; ZALEVSKY; ABDULHALIM, 2014). Considerando que os elétrons estão oscilando, estes poderão emitir um campo eletromagnético, que, além da radiação eletromagnética incidente, interagirá com o material em contato, provocando o aumento de sinal (VANDENABEELE, 2013).

Embora existam alguns mecanismos que possam explicar a espectroscopia Raman amplificada por superfície, o fenômeno não é completamente compreendido, mas sabe-se que o aumento de intensidade é tão elevado, que pode permitir que traços de contaminantes e picos Raman praticamente imperceptíveis sejam identificados nos espectros Raman amplificados por superfície (SMITH et al., 2005; VANDENABEELE, 2013; ZALEVSKY; ABDULHALIM, 2014). Além disso, picos Raman podem sofrer deslocamentos, aparecer e desaparecer completamente em espectros Raman amplificados por superfície em relação aos espectros Raman padrões, o que pode dificultar significativamente a análise destes (SMITH et al., 2005; VANDENABEELE, 2013; ZALEVSKY; ABDULHALIM, 2014).

Além de existir efeitos proporcionados pela presença de prata metálica coloidal, existem outros efeitos oriundos do processo utilizado que causam modificações estruturais na amostra do ortovanadato de prata, que serão abordados a seguir.

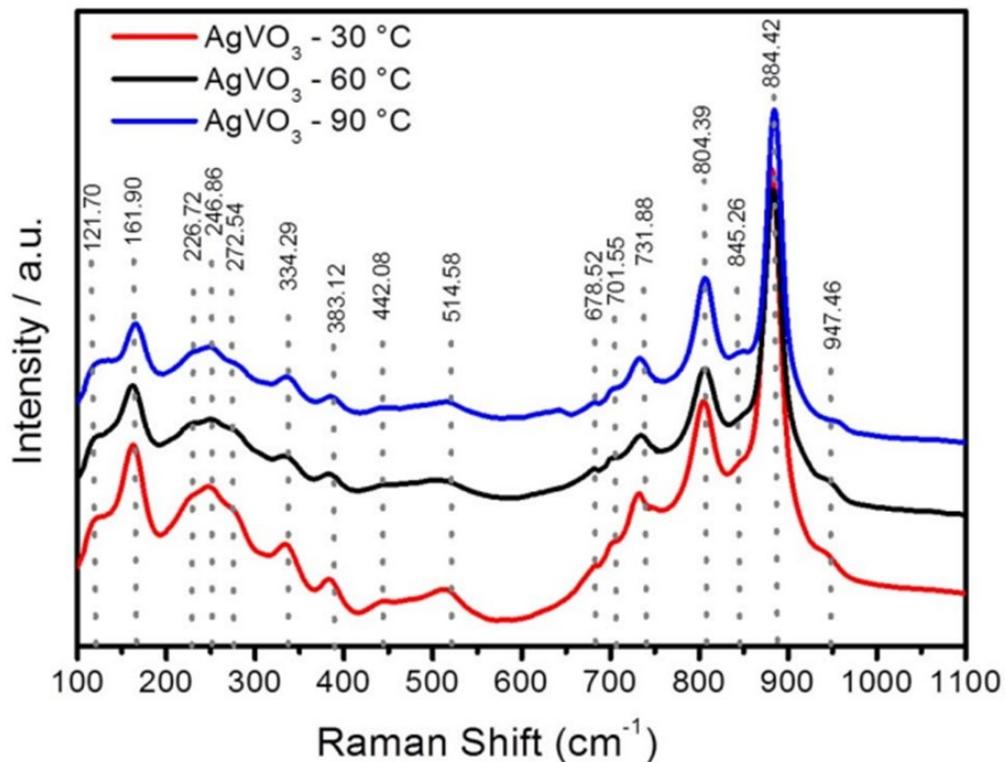
Há dois grupos de efeitos que podem ser proporcionados pelo método de irradiação de laser pulsado em femtosegundo, o que pode possibilitar alterações no material alvo, os regimes que tratam-se de efeitos térmicos e efeitos não térmicos (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Como já mencionado na subseção 2.1, a irradiação pode provocar o aumento da temperatura da rede, devido a transformação de energia proveniente do pulso eletromagnético em energia cinética para a rede, de modo que a região alvo do material pode alcançar temperatura suficientemente elevada para promover a fusão e/ou a ebulição, transições de fases e a ablação de constituintes no material (íons, átomos, clusters e moléculas) (SUNDARAM; MAZUR, 2002).

Embora o ortovanadato de prata possua transições de fases reversíveis e estáveis nas suas respectivas temperaturas (CLOET et al., 2012a; VALI et al., 2020), o trabalho de VALI et al. (2020) reporta que filmes de ortovanadato de prata sofreram decomposição endotérmica completa à 300 °C e que o caminho de reação, representado pela sua respectiva variação de energia de Gibbs, apresentado pelo experimento estava relacionado com a formação de outra classe de vanadato de prata, o $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$, gás oxigênio e prata metálica. Além disso, considerando este trabalho, soma-se o fato que é possível desprezar a condutividade térmica durante o processo de irradiação

(JIANG; TSAI, 2006; STAFE et al., 2014; WANG et al., 2011), o que significa o acúmulo de energia em uma região pequena e a possibilidade de alcance de temperaturas elevadas.

O experimento de VALI et al. (2020) revela a sensibilidade térmica que o material pode apresentar. Neste sentido, a formação de prata metálica e as mudanças estruturais podem ser oriundas de efeitos térmicos no material. Contudo, diante do resultado de formação de $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ por meio de decomposição térmica, é possível que este não seja o mecanismo responsável pela formação do compósito neste trabalho, visto que a difração de raios X não apresenta picos de difração relacionados à este material. Além disso, o estudo de VALI et al. (2020) mostra que é possível formar uma segunda classe de vanadato de prata a partir do ortovanadato de prata, o AgVO_3 , que possui uma variação de energia de Gibbs próxima à aquela que acarreta na formação do $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Neste caso, a difração de raios X apresenta um pico pouco intenso em 2θ igual a aproximadamente 30° , que não é atribuído ao ortovanadato de prata e a prata metálica, mas que é possível de atribuí-lo ao AgVO_3 . Somado aos argumentos anteriores, ao comparar o espectro Raman do compósito com o espectro Raman encontrado na no trabalho de OLIVEIRA et al. (2016) para o AgVO_3 (veja Figura 7.36), nota-se semelhanças muito significativas no perfil e na posição dos picos Raman (Tabela 7.11), o que fortemente indica a presença de AgVO_3 na amostra obtida. Considerando o perfil e os picos característicos do espectro Raman experimental obtido pelo trabalho de TSENDZUGHUL; OGWU (2019) e comparando com os espectros Raman obtidos neste trabalho, nota-se que não ha indícios da detecção da formação de oxido de prata, assim como por outras técnicas aqui apresentadas.

FIGURA 7.36 – Espectros experimentais Raman das amostras de AgVO_3 sintetizadas pelo metodo de precipitacao à 30 °C, 60 °C e 90 °C



Fonte: Imagem extraída de (OLIVEIRA et al., 2016, p. 29).

Considerando a presença de prata metálica coloidal, a espectroscopia Raman aprimorada pela superfície fornece informações extremamente importantes relacionadas ao que ocorre na superfície do substrato metálico, fornecendo um olhar aprofundado à curto alcance, mas, sobretudo, aos modos vibracionais em contato ou próximos destes substratos metálicos, onde o sinal Raman deve ser significativamente fortalecido (VANDENABEELE, 2013). Tal interface é uma das regiões da amostra que necessita-se de informações específicas sobre as mudanças ocasionadas, o que contribui para entender os mecanismos envolvidos no processo, e que, neste caso, pode justificar o motivo dos espectros Raman experimentais para o compósito serem mais semelhantes ao espectro do AgVO_3 . Além disso, juntamente com a difração de raios X, revela-se que apenas uma pequena parte do todo sofreu esse tipo de alteração, reforçando mais uma vez a atuação da espectroscopia Raman amplificada por superfície na detecção de AgVO_3 e que, possivelmente, o AgVO_3 esteja em contato do material metálico na forma coloidal e em uma quantidade suficientemente grande para ser identificada pela difração de raios X.

Admitindo-se que haja a formação de AgVO_3 , de forma que esteja em contato com partículas de prata, os picos Raman podem se referir aos modos vibracionais das espécies em contato com o substrato metálico coloidal, assim como mencionado. A Tabela 7.10 fornece os valores dos números de onda teóricos e experimentais de

espectros Raman considerando dados deste trabalho e da literatura.

TABELA 7.10 – Modos vibracionais Raman teóricos e experimentais considerando dados deste trabalho e da literatura para o Ag_3VO_4 , AgVO_3 e composto.

Ag_3VO_4 Experimental (cm^{-1})	Ag_3VO_4 Teorico (cm^{-1})	Composito Experimental (cm^{-1})	Vanadatos Literatura (cm^{-1})	α e β AgVO_3 Experimental (cm^{-1})	βAgVO_3 Teorico (cm^{-1})
65,27	63,88	61,53	<240 ¹ / <185 ²	65 ³	59,08
87,76	87,61	81,38	<240 ¹ / <185 ²	-	87,57
143,31	146,55	164,5	<240 ¹ / <185 ²	153 ³ 161,90 ⁴	/ 168,37
240,96	240,76	242,55	245 ²	246,86 ⁴	245,03
-	-	282,23	-	271 ³ 272,54 ⁴	/ 280,67
337,29	325,01	338,9	332 ²	335 ³ 334,29 ⁴	/ 333,45
-	-	387,84	-	383,12 ⁴	374,94
522,24	-	515,94	511 ²	526 ³ 514,58 ⁴	/ 511,44
654,28	-	699,6	-	624 ³ 678,52 ⁴	/ 718,82
-	-	734	-	730,76 ³ 731,88 ⁴	/ 746,71
791,61	791,86	-	750 ²	-	-
822,03	827,34	809,19	821 ²	826,85 ³ 804,52 ⁴	/ 815,37
-	-	848,47	856 ² (estiramento simétrico $(\text{VO}_4)^{3-}$)	845,26 ⁴	844,18
890,81	-	887,23	873, 886 e 896 ³	896 ³ 884,42 ⁴	/ 885,12
-	-	942,35	-	919 ³ 947,46 ⁴	/ 938,09

Fonte: Dados foram baseados neste trabalho e nos trabalhos de FROST et al. (2005)⁽¹⁾, FROST et al. (2011)⁽²⁾, OLIVEIRA et al. (2017)⁽³⁾ e OLIVEIRA et al. (2016)⁽⁴⁾

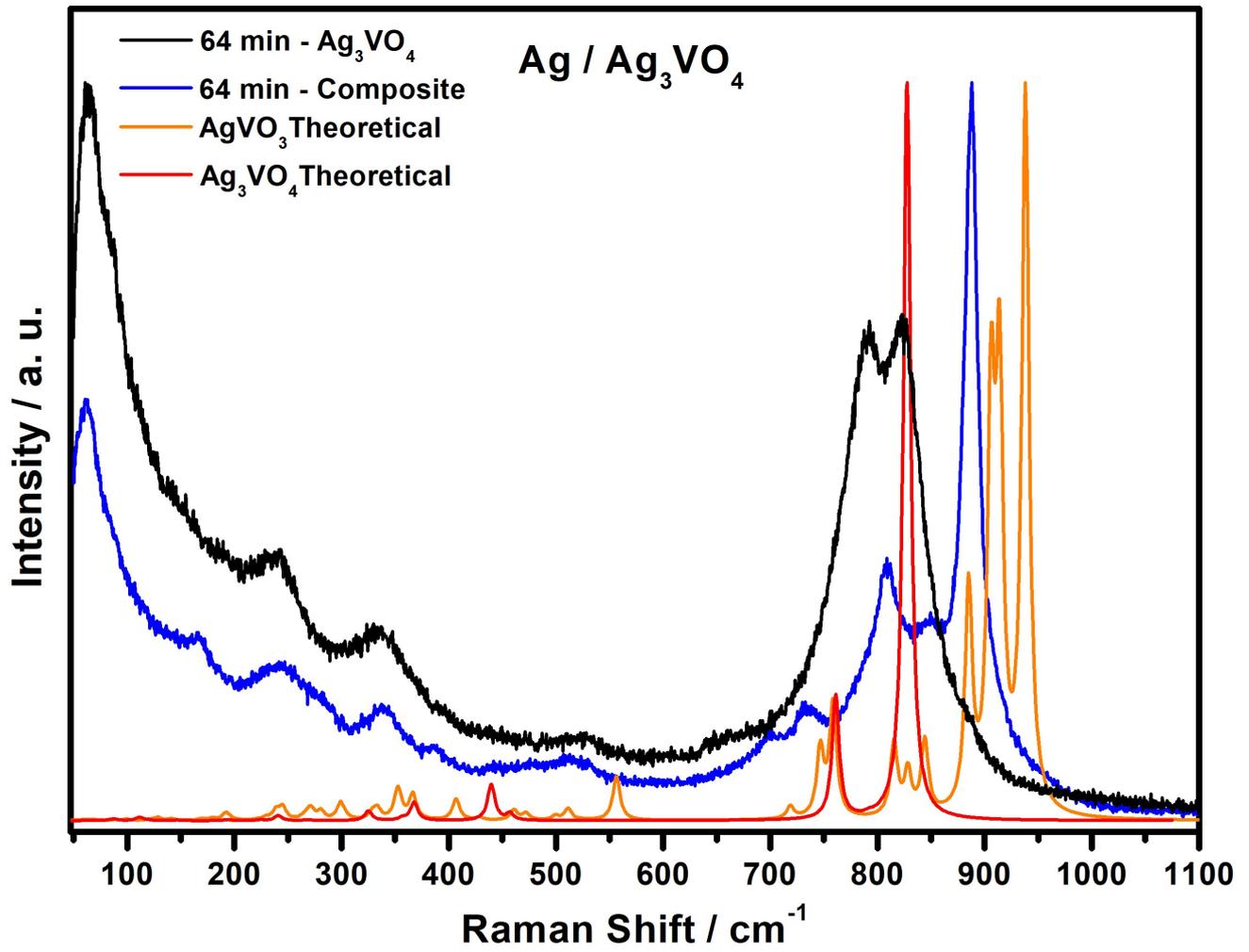
Ao observar a Tabela 7.10, os modos vibracionais experimentais do compósito identificados em $164,50 \text{ cm}^{-1}$, $699,60 \text{ cm}^{-1}$ e $809,19 \text{ cm}^{-1}$ coincidem ou são próximos aos modos vibracionais experimentais e teóricos relativos ao $\beta\text{-AgVO}_3$. Há modos vibracionais experimentais do compósito não identificados nos espectros experimental e teórico do Ag_3VO_4 em $282,23 \text{ cm}^{-1}$, $387,84 \text{ cm}^{-1}$, $734,00 \text{ cm}^{-1}$, $848,47 \text{ cm}^{-1}$ e $942,35 \text{ cm}^{-1}$, mas são identificados no $\beta\text{-AgVO}_3$ experimental e teórico. Em relação aos outros modos vibracionais experimentais detectados nos espectros Raman do compósito, tais modos coincidem ou são próximos a modos vibracionais relacionados ao Ag_3VO_4 , $\alpha\text{-AgVO}_3$ e $\beta\text{-AgVO}_3$. Neste sentido, juntamente ao perfil do espectro do $\beta\text{-AgVO}_3$ presente na literatura, a Tabela 7.10 evidencia que o espectro Raman do compósito é semelhante ao espectro Raman do $\beta\text{-AgVO}_3$, cujos resultados teóricos e experimentais têm um bom acordo com os valores deste trabalho.

A estrutura do $\beta\text{-AgVO}_3$ possui 57 modos Raman ativos, que podem ser determinados pelas seguintes representações irredutíveis de suas vibrações no ponto Γ da zona de Brillouin, conforme a equação abaixo:

$$\Gamma = 38A' + 19B'' \quad (7.2)$$

A Figura 7.37 apresenta espectros Raman experimentais do compósito e do ortovanadato de prata e espectro Raman do metavanadato de prata e do ortovanadato de prata teóricos; e a Tabela 7.11 possui os números de ondas que representam os modos Raman ativos experimentais e teóricos deste trabalho e da literatura, assim como o tipo de vibração teórico.

FIGURA 7.37 – Espectros Raman Experimental e/ou Teorico para Ag_3VO_4 , compósito e AgVO_3



Fonte: Próprio autor.

TABELA 7.11 – Número de onda dos modos vibracionais teórico e experimental e seus correspondentes tipos de vibração para o AgVO_3 . O índice x no $[\text{AgO}_x]$ refere ao número de coordenação da prata (x = 5, 6 e/ou 7).

Experimental (cm^{-1})	Teórico (cm^{-1})	Tipo de Vibração	Literatura (cm^{-1})
61,53	59,08	Vibrações do tipo <i>Wagging</i> no poliedro de coordenação $[\text{AgO}_x]$	-
81,38	87,57	Vibrações do tipo <i>Wagging</i> e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{AgO}_x]$	-
164,50	168,37	Vibrações do tipo tesoura, <i>wagging</i> e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$ e estiramentos simétrico e assimétrico, <i>Wagging</i> e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{AgO}_x]$	161,90
242,55	245,03	Vibrações do tipo <i>wagging</i> e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{AgO}_x]$	246,86
282,23	280,67	Vibrações do tipo <i>rocking</i> e tesoura no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	272,54
338,90	333,45	Vibrações do tipo <i>Wagging</i> e <i>twisting</i> no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	334,29
387,84	374,94	Vibrações do tipo <i>twisting</i> e tesoura no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	383,12
515,94	511,44	Vibrações do tipo estiramento simétrico e tesoura no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	514,58
699,60	718,82	Vibrações do tipo tesoura, estiramento assimétrico e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	678,52
734,00	746,71	Vibrações do tipo tesoura, estiramento assimétrico e <i>rocking</i> no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	731,88
809,19	815,37	Vibrações do tipo estiramentos simétrico e assimétrico no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	804,52
848,47	844,18	Vibrações do tipo estiramento simétrico no poliedro de coordenação $[\text{VO}_4]$	845,26

887,23	885,12	Vibrações do tipo estiramentos simétrico e assimétrico no poliedro de coordenação [VO ₄]	884,42
942,35	938,09	Vibrações do tipo estiramento simétrico no poliedro de coordenação [VO ₄]	947,46

Fonte: Dados foram baseados neste trabalho e nos trabalhos de OLIVEIRA et al. (2016).

Considerando os nove modos vibracionais mais intensos no espectro Raman teórico, obtêm-se: o pico em 718,82 cm⁻¹, 746,71 cm⁻¹, 758,52 cm⁻¹, 815,12 cm⁻¹, 828,39 cm⁻¹, 844,18 cm⁻¹, 885,12 cm⁻¹, 913,85 cm⁻¹ e 938,09 cm⁻¹. Entretanto, de acordo com a Tabela 7.11, os picos relativos às frequências Raman obtidas experimentalmente foram atribuídos às frequências obtidas teoricamente com valores mais próximos, o que não necessariamente corresponde com os modos vibracionais teóricos mais intensos. Tais atribuições serão mencionadas abaixo.

De acordo com resultados de cálculos teóricos relacionados à produção do espectro Raman para o metavanadato de prata, os picos identificados relacionados aos números de onda abaixo de 374,94 cm⁻¹ correspondem a todos os tipos de vibrações (*twisting*, *rocking*, tesoura, *wagging* e estiramento) envolvendo as ligações químicas V-O e Ag-O, cujos modos vibracionais envolvem vibrações atômicas complexas e coordenadas neste material. O pico identificado em 59,08 cm⁻¹ pode ser atribuído principalmente a vibrações do tipo *wagging* em poliedros de coordenação da prata. Em 87,57 cm⁻¹, as vibrações atômicas ocorrem principalmente do tipo *wagging* e *rocking* em poliedros de coordenação de prata, mas é possível detectar vibrações do tipo *wagging* e *rocking* em poliedros de coordenação tetraédrica e vibrações do tipo estiramento simétrico e assimétrico e do tipo tesoura em poliedros de coordenação de prata. Em 168,37 cm⁻¹, vibrações atômicas do tipo tesoura, *wagging* e *rocking* são detectadas em poliedros tetraédricos e estiramento simétrico e assimétrico, *rocking* e especialmente vibrações atômicas do tipo *wagging* em poliedros de coordenação de prata. Em 245,03 cm⁻¹, as vibrações atômicas estão associadas principalmente às vibrações do tipo *twisting* no poliedro tetraédrico e nota-se que contribuição da vibração dos átomos de prata começa a reduzir. Em 280,67 cm⁻¹, as vibrações atômicas estão associadas principalmente a vibrações do tipo *rocking* e tesoura no poliedro tetraédrico. Em 333,45 cm⁻¹, as vibrações atômicas estão associadas principalmente a vibrações do tipo *wagging* e *twisting* no poliedro tetraédrico.

A partir de 374,94 cm⁻¹, nota-se que há uma diminuição significativa na contribuição ativa dos átomos de prata para a vibração atômica, por esse motivo, os modos vibracionais estão associados ao poliedro de coordenação do vanádio. Nesta frequência, o modo Raman ativo está associado principalmente a vibrações do tipo *twisting* e tesoura. Em 511,44 cm⁻¹, o pico detectado pode ser atribuído a vibrações do

tipo tesoura e estiramento simétrico. Em $718,82\text{ cm}^{-1}$ e $746,71\text{ cm}^{-1}$, os picos podem ser atribuídos a vibrações do tipo tesoura, estiramento assimétrico e *rocking*. Em $815,37\text{ cm}^{-1}$ e $885,12\text{ cm}^{-1}$ os picos podem ser atribuídos a estiramentos simétricos e assimétricos. Em $844,18\text{ cm}^{-1}$ e $938,09\text{ cm}^{-1}$, as vibrações atômicas predominantes estão associadas a vibrações de estiramento simétrico. Os resultados relativos aos números de onda do metavanadato de prata deste trabalho estão de acordo com a literatura. Como no espectro Raman do Ag_3VO_4 , esses resultados podem apontar que as ligações químicas Ag-O são mais fracas do que as ligações químicas V-O.

Considerando os picos teóricos mais intensos que não foram mencionados, estes podem ser atribuídos principalmente ao estiramento assimétrico no poliedro tetraédrico em $758,52\text{ cm}^{-1}$; estiramentos simétricos e assimétricos em poliedro tetraédrico em $828,39\text{ cm}^{-1}$ e estiramentos simétricos e principalmente assimétricos em poliedro tetraédrico em $913,85\text{ cm}^{-1}$.

Ao contrário do ortovanadato de prata, todos os picos detectados experimentalmente podem ser atribuídos a frequência obtida a partir do cálculo teórico com boa concordância de valores, o que mais uma vez reforça a formação do metavanadato de prata e sua detecção no espectro Raman. Considerando os picos teóricos mais intensos, apenas os picos associados às frequências de vibração em $758,52\text{ cm}^{-1}$, $828,39\text{ cm}^{-1}$ e $913,85\text{ cm}^{-1}$ não foram detectados neste espectro experimental. As razões para isso podem ser as relatadas anteriormente para o ortovanadato de prata. Além disso, ao observar a Figura 7.37, nota-se, ao considerar os espectros Raman teóricos e experimentais, que o AgVO_3 e o Ag_3VO_4 apresentam diferenças mais relevantes em regiões do espectro com número de onda mais elevado em relação ao perfil do espectro, onde é possível notar que o AgVO_3 apresenta modos vibracionais experimentais e teóricos com número de onda mais elevado, o que pode sinalizar que existem ligações químicas entre V-O mais fortes.

O mecanismo envolvido na formação do espectro do composto pode estar relacionado a efeitos não térmicos, que ocorrem em escala temporal menor do que àquela associada a vibrações atômicas, permitindo considerar a rede relativamente fria (BIEGELSEN et al., 1985; DOWNER; SHANK, 1986; PRESTON et al., 1987; SAETA et al., 1991; SHANK et al., 1983; SIEGAL et al., 1994; SIEGAL et al., 1995; SUNDARAM; MAZUR, 2002; VECHTEN et al., 1979a; VECHTEN et al., 1979b; WOOD; YOUNG, 1984). Ao irradiar a amostra, os pulsos incidentes podem excitar uma quantidade elevada de elétrons para a banda de condução, atingindo um valor suficientemente alto para que haja o enfraquecimento de ligações químicas presentes no material (SIEGAL et al., 1994; SIEGAL et al., 1995; SUNDARAM; MAZUR, 2002). Como consequência deste enfraquecimento, a mobilidade atômica é aumentada, mesmo sem o aumento de energia térmica da rede, cuja mobilidade pode se tornar ainda superior no caso de se obter uma quantidade de elétrons excitados o suficiente para colapsar o *band-gap* (SIEGAL et al., 1994; SIEGAL et al., 1995; SUNDARAM; MAZUR, 2002). Então, mu-

danças estruturais podem ser provocadas sem a necessidade de se atingir o equilíbrio térmico (SUNDARAM; MAZUR, 2002). Estudos teóricos sobre os efeitos causados pelo aumento da densidade eletrônica na estrutura de materiais semicondutores à base de prata mostraram aumento nos parâmetros de rede e nos comprimentos das ligações químicas entre os átomos de Ag e O (ANDRES et al., 2018a; BOTELHO et al., 2015; FABBRO et al., 2016). Trabalho teórico sobre o fosfato de prata mostrou que ao adicionar elétrons na estrutura, o *band-gap* do material se reduzia (BOTELHO et al., 2015). Além disso, a diminuição da barreira energética ocasionada pela introdução de elétrons na banda de condução pode permitir que a prata se desloque na rede sem gasto de energia, dependendo da densidade eletrônica presente (ANDRES et al., 2018a; SCZANCOSKI et al., 2019). Diante destas informações e dos resultados expostos neste trabalho, é razoável afirmar que há a possibilidade de surgimento de efeitos não térmicos no material.

Este trabalho não permite identificar o tipo de regime que atua na promoção dos efeitos visualizados nas amostras irradiadas, sejam de origem térmica ou não-térmica. Estudos mais aprofundados devem ser realizados para identificar se estes atuam de forma isolada ou concomitantemente. O controle da atuação destes regimes complexos podem permitir melhor controle dos defeitos inseridos no material e, conseqüentemente, nas propriedades dos materiais.

7.6 CARGAS: DISTRIBUIÇÃO DE CARGA ELETRÔNICA DE MULLIKEN, HIRSHFELD E BADER; MAPAS DE DENSIDADE DE CARGA 2D E ANÁLISE TOPOLÓGICA DE DENSIDADE DE CARGA

A fim de avaliar a disponibilidade de uma possível evidência sobre a natureza da ligação química entre os átomos e sua densidade eletrônica na rede, foram realizadas análise da distribuição de carga eletrônica com diferentes teorias (Mulliken, Hirshfeld e Bader), mapa de diferença de densidade de carga 2D e análise topológica de densidade de carga para o ortovanadato de prata e o metavanadato de prata. Todos os resultados são mostrados nesta seção.

A Tabela 7.12 relata as cargas atômicas de Mulliken, Hirshfeld e Baders para os átomos não equivalentes em seus diferentes sítios.

TABELA 7.12 – Cargas de Hirshfeld (eH), Mulliken e Bader (eB) (em valores absolutos) foram calculadas para os átomos não equivalentes Ag, V e O (1 e 2) em poliedro de coordenação do tipo gangorra ($Ag_S O_4$), quadrado planar ($Ag_P O_4$) e tetraédrico (VO_4)

Ag_3VO_4	e_H	Mulliken	e_B
Ag_S	+0,615	+0,653	+0,682
Ag_P	+0,605	+0,671	+0,672
V	+2,136	+2,031	+2,208
O(1)	-1,007	-1,001	-1,060
O(2)	-0,979	-1,003	-1,062

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 7.12, os átomos de prata apresentam carga elétrica semelhante com valores aproximadamente entre +0,600 e +0,700 (em valores absolutos), mesmo considerando que esses átomos pertençam a diferentes poliedros de coordenação e possuem distintas distâncias de ligação química, independentemente da teoria (Mulliken, Hirshfeld e Bader), o que revela que alterar o arranjo atômico no espaço não causou influência significativa nas cargas. A diferença se torna menor ao comparar os valores das cargas para a mesma teoria. O mesmo comportamento é observado para átomos de oxigênio, cujos valores de carga estão aproximadamente entre -0,970 e -1,100 (em valores absolutos). Os átomos de vanádio apresentam cargas entre +2,000 e +2,210 (em valores absolutos). Considerando que as densidades de carga são semelhantes, é possível que seja evidência de natureza parcialmente iônica das ligações químicas presentes nesta estrutura, e distorções ou a presença de átomos de prata não equivalentes (Ag_S e Ag_P) não induzem mudanças significativas nas densidades de carga. Os valores apresentados pelas diferentes teorias estão em bom acordo entre si.

A Tabela 7.13 relata as cargas atômicas de Mulliken, Hirshfeld e Baders para os átomos não equivalentes em seus diferentes sítios para o $AgVO_3$.

TABELA 7.13 – As cargas de Hirshfeld (e_H), Mulliken e Bader (e_B) (em valores absolutos) foram calculadas para átomos não equivalentes de Ag, V e O em poliedros de coordenação octaédrico distorcido (AgO_6), pirâmide quadrada distorcido (AgO_{5-1} e AgO_{5-2}), prisma trigonal encapuzado distorcido (AgO_7) e tetraédrico distorcido (V_{T-1} , V_{T-2} , V_{T-3} e V_{T-4})

AgVO₃	e_H	Mulliken	e_B
AgO ₅₋₁	+0,734	+0,701	+0,765
AgO ₅₋₂	+0,745	+0,715	+0,758
AgO ₆	+0,774	+0,720	+0,788
AgO ₇	+0,780	+0,745	+0,786
V _{T-1}	+2,269	+2,076	+2,290
V _{T-2}	+2,262	+2,060	+2,270
V _{T-3}	+2,254	+2,057	+2,275
V _{T-4}	+2,245	+2,062	+2,282
O(1)	-0,894	-0,856	-0,957
O(2)	-0,888	-0,876	-0,952
O(3)	-0,901	-0,841	-0,926
O(4)	-0,885	-0,783	-0,942
O(5)	-1,205	-1,085	-1,141
O(6)	-1,256	-1,161	-1,173
O(7)	-0,901	-0,847	-0,936
O(8)	-1,183	-1,044	-1,123
O(9)	-1,237	-1,159	-1,173
O(10)	-0,903	-0,812	-0,954
O(11)	-0,901	-0,842	-0,963
O(12)	-0,907	-0,830	-0,968

Fonte: Próprio autor.

Conforme a Tabela 7.13, os átomos de prata apresentam cargas que variam entre +0,700 e +0,800 (em valores absolutos) considerando três as teorias utilizadas para calcular as cargas desses átomos. Quanto aos cátions de vanádio, estes apresentam cargas entre +2,050 e +2,300 (em valores absolutos). Os resultados

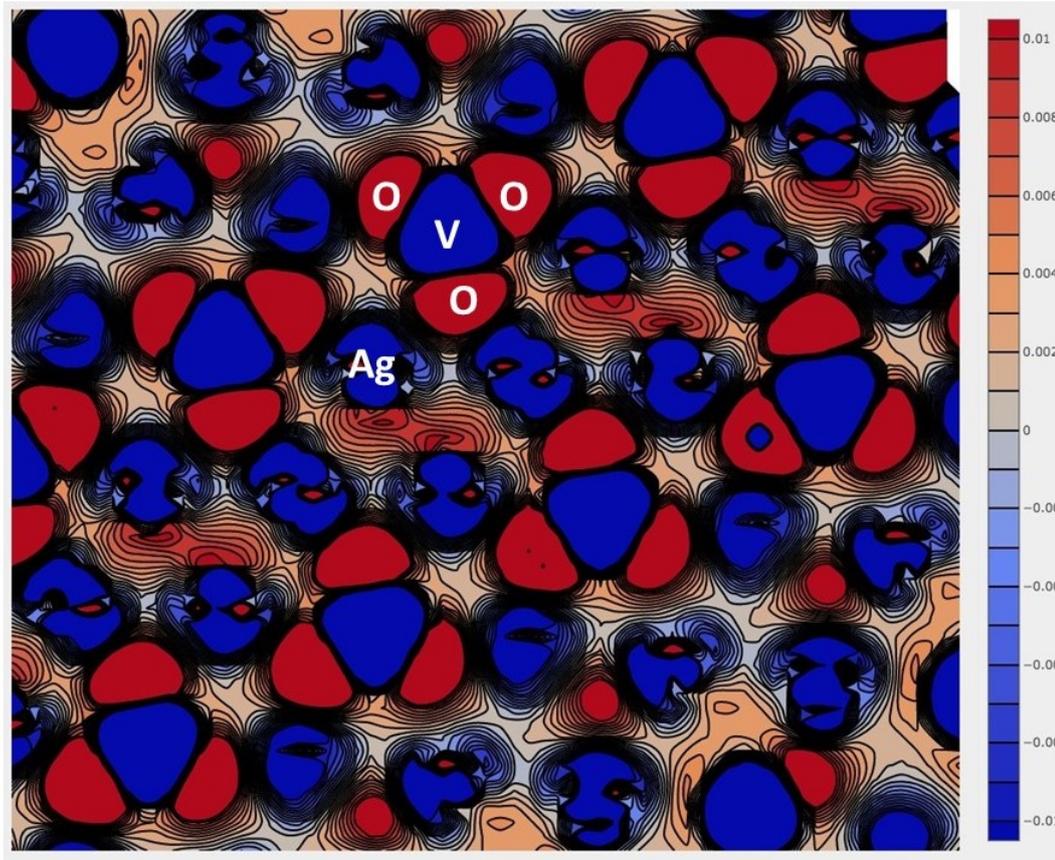
indicam que, apesar de apresentar diferença entre os métodos, não há alteração significativa na carga atômica dos átomos de vanádio observando o mesmo método, assim como os cátions de prata. Os átomos de oxigênio apresentam o maior grau de variação, cujas cargas variam de -0,780 a -1,260 (em valores absolutos).

Embora os átomos de prata tenham diferentes números de coordenação, a carga presente nesses átomos não é significativamente afetada, da mesma forma que no caso dos átomos de vanádio. A maior extensão na faixa de valores para os átomos de oxigênio pode ser explicada pelos diferentes átomos vizinhos que a estrutura pode fornecer, alterando a forma como a carga é distribuída nesses átomos. Além disso, os resultados mostram que o material sinaliza por interações químicas parcialmente iônicas, assim como no ortovanadato de prata.

Comparando as cargas presentes nas duas estruturas, os cátions de prata possuem caráter mais iônico no metavanadato de prata. Quanto aos cátions de vanádio, ambas as estruturas apresentam valores que se encaixam em faixa de valores semelhantes. No caso dos ânions de oxigênio, o número de átomos de oxigênio não equivalentes é superior para o metavanadato de prata (12) em relação ao ortovanadato de prata (2). Neste caso, o número destes átomos representam diversidade maior nos valores de carga para o AgVO_3 , cujos resultados apontam que há ânions de oxigênio com caráter mais e menos iônico que os ânions presentes no Ag_3VO_4 .

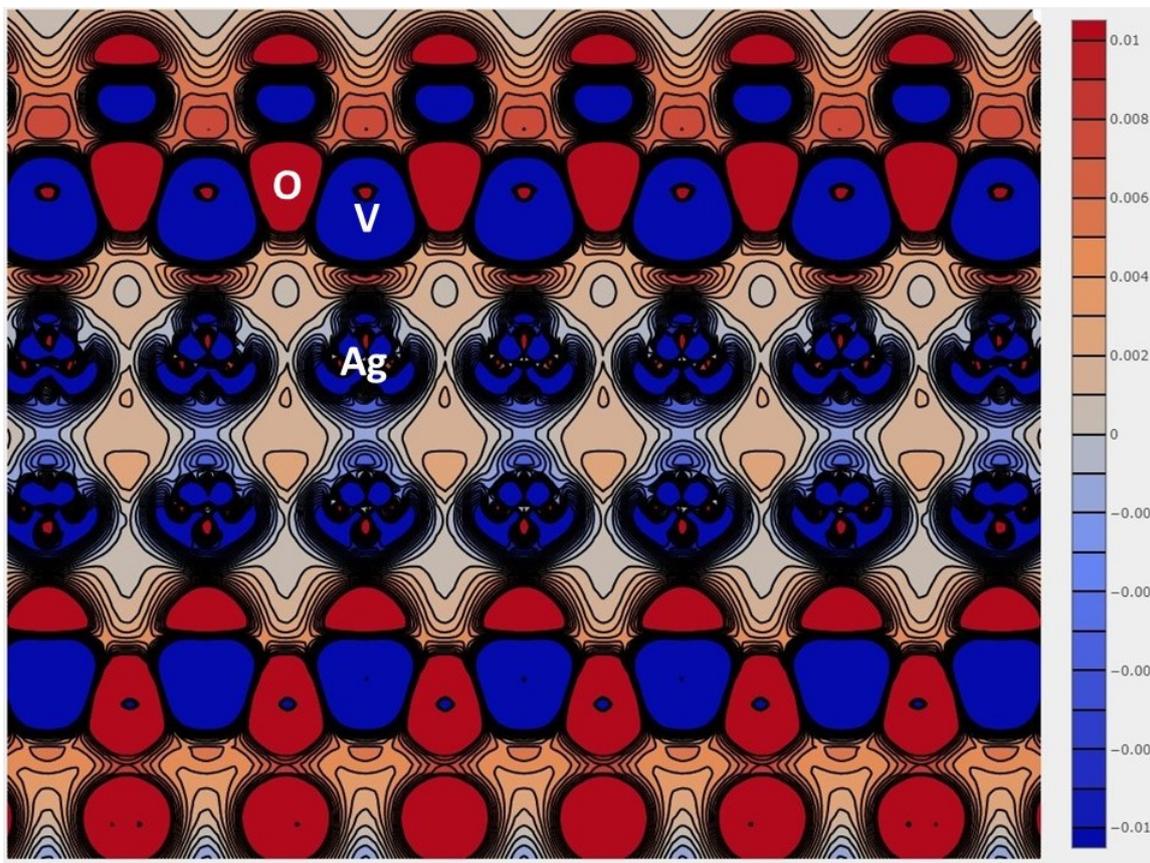
As Figuras 7.38, 7.39 e 7.40 mostram os mapas 2D da diferença da densidade eletrônica para um plano da estrutura do ortovanadato de prata que contém parte do tetraedro formado por átomos de vanádio e de prata, do metavanadato de prata que contém átomos de prata na interação (AgO_{5-1} - AgO_{5-2}) e parte das interações químicas entre átomos de vanádio e de oxigênio no AgVO_3 respectivamente.

FIGURA 7.38 – Densidade Eletrônica do Ag_3VO_4 : Mapa da Diferença.



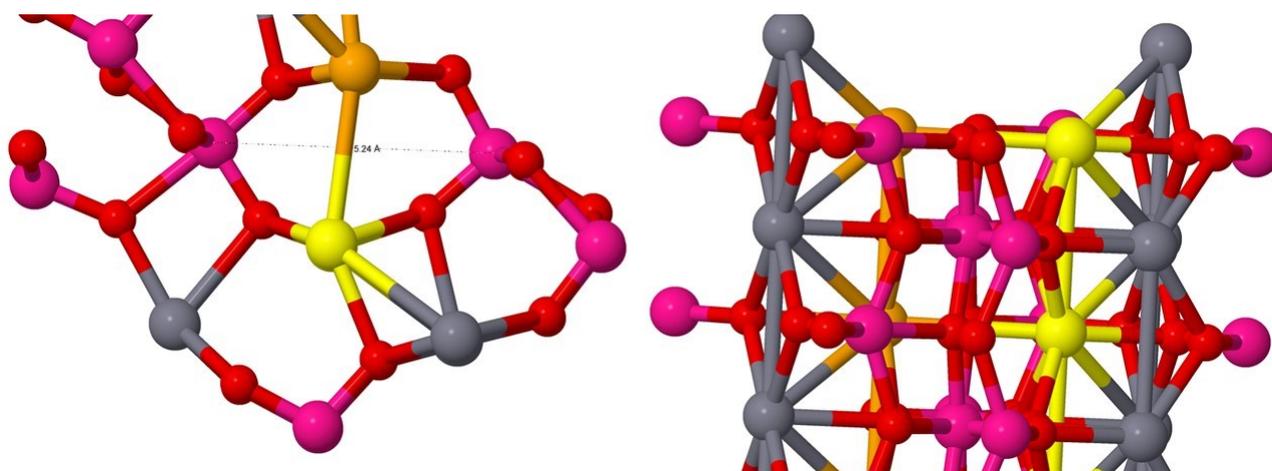
Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.39 – Densidade Eletrônica do AgVO_3 : mapa da diferença considerando o plano que corta os átomos de prata interagentes entre Ag_{5-1} - Ag_{5-2}



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.40 – Região do poliedro de coordenação de pirâmide quadrada na estrutura do AgVO_3 onde é realizado o cálculo da distribuição de carga 2D



Fonte: Próprio autor.

Os mapas calculados mostram a diferença na densidade de carga entre um átomo isolado e seu íon correspondente. Diante disso, nota-se, como esperado, que os cátions de vanádio estão representados no mapa por áreas em azul ($\rho_V(\text{íon})$ -

$\rho_V(\text{átomo}) < 0$), bem como os cátions de prata ($\rho_{Ag}(\text{íon}) - \rho_{Ag}(\text{átomo}) < 0$), o que representa uma diferença negativa. Em outras palavras, em comparação com o átomo isolado, os átomos de vanádio e de prata têm uma densidade de carga menor em ambas as estruturas, o que revela um processo de transferência de carga e, portanto, de densidade de elétrons para outros átomos. Nesse caso, a transferência de carga é realizada para os átomos de oxigênio, que são representados pelas áreas vermelhas. Os átomos de oxigênio sofrem um processo de redução para a formação da estrutura em relação ao oxigênio em sua espécie atômica ($\rho_O(\text{íon}) - \rho_O(\text{átomo}) > 0$). Tais resultados convergem com os resultados mostrados pelas Tabelas 7.12 e 7.13 referentes as carga nos átomos das estruturas.

Densidade eletrônica, laplaciano, virial e grau da ligação química no ponto crítico foram analisados para o ortovanadato de prata e o metavanadato de prata de acordo com o procedimento mostrado por GATTI (2005). Esses dados são exibidos na Tabela 7.14, 7.15 e 7.16.

TABELA 7.14 – Átomos A e B pertencentes à ligação química, distância do ponto crítico ao longo da ligação química entre os átomos A e B $d_{A,B}$ (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), laplaciano $\nabla^2\rho$, densidade de energia H, relação $|V|/G$, grau de ligação química $H/\rho(r)$ (em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação

Ligação (A,B)	$d_{A,B}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	H	$ V /G$	$H/\rho(r)$	Elipticidade	Interação
Ag _S -O	1,072 1,203	0,060	0,239	-0,0097	1,140	-0,162	0,0246	Intermediario
Ag _S -O	1,125 1,262	0,045	0,191	-0,0042	1,081	-0,094	0,0207	Intermediario
Ag _S -O	1,016 1,121	0,075	0,359	-0,0138	1,134	-0,184	0,0751	Intermediario
Ag _S -O	1,155 1,307	0,040	0,158	-0,0036	1,084	-0,090	0,0904	Intermediario
Ag _P -O	1,008 1,121	0,079	0,356	-0,0152	1,146	-0,194	0,0698	Intermediario
Ag _P -O	1,290 1,467	0,024	0,078	-0,0005	1,026	-0,022	0,0154	Intermediario
Ag _P -Ag _S	1,518 1,556	0,025	0,050	-0,0025	1,166	-0,100	0,0368	Intermediario
V-O	0,835 0,881	0,189	0,775	-0,0768	1,284	-0,407	0,0346	Intermediario
V-O	0,851 0,890	0,174	0,758	-0,0620	1,246	-0,356	0,0210	Intermediario
Ag _S -Ag _S	1,508 1,508	0,030	0,060	-0,0034	1,187	-0,116	0,3692	Intermediario

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 7.14 fornece que todas as interações químicas presentes no ortovanadato de prata são classificadas como intermediária, ou seja, não são classificadas como puramente iônicas ou covalentes. A Tabela 7.12 já evidenciava que as ligações químicas possuem natureza parcialmente iônica.

As ligações químicas entre os átomos de V e O são classificadas como intermediárias. No entanto, essas ligações possuem as maiores densidades eletrônicas e a maior relação entre $|V|/G$ no ponto crítico, o que mostra que as ligações químicas têm um maior grau de covalência do que as interações entre os átomos de oxigênio e

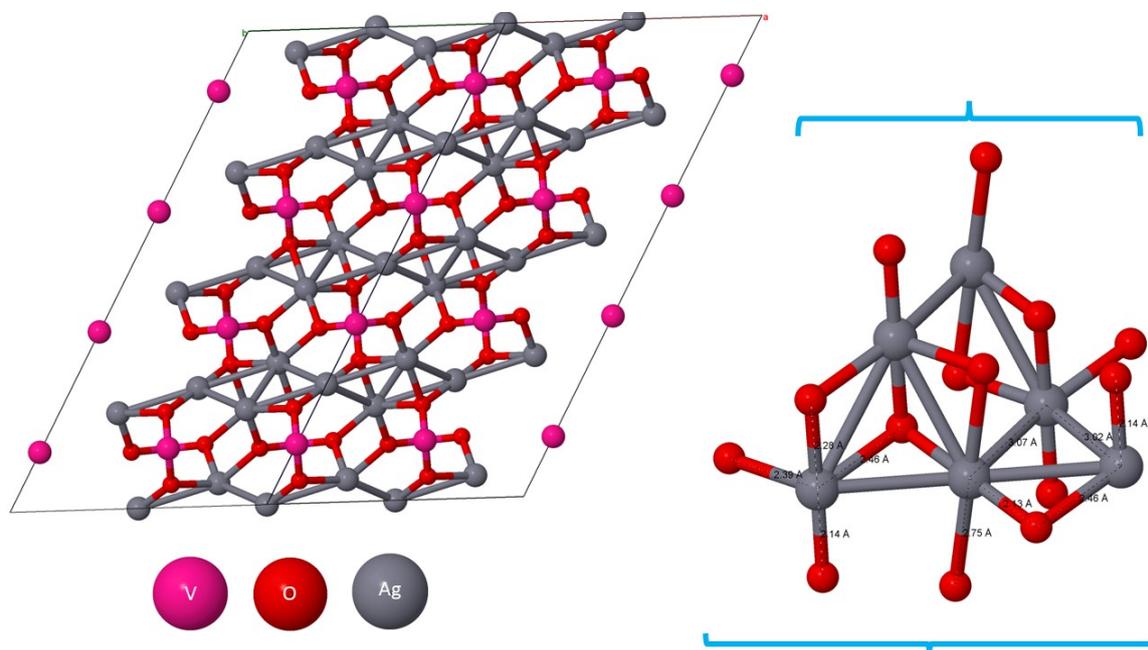
prata e entre os átomos de prata.

Além disso, esses resultados permitem identificar que há interação química entre átomos de prata de poliedros de coordenação diferentes (Ag_S-Ag_P : 3,074 Å) e iguais (Ag_S-Ag_S : 3,016 Å) no Ag_3VO_4 .

Considerando as interações químicas entre os átomos de prata e oxigênio, nota-se que a densidade eletrônica aumenta quando a distância da ligação química é reduzida, o que aumenta o grau de covalência da ligação química, mas que não apresenta mudanças significativas entre essas interações, mesmo considerando diferentes átomos de prata. O mesmo comportamento é observado entre interações químicas entre átomos de prata (Ag_S-Ag_S e Ag_S-Ag_P) e entre átomos de oxigênio e vanádio (V-O). Como já mencionado, a natureza da ligação química entre átomos de oxigênio e prata tem caráter mais iônico e não apresenta diferenças significativas entre eles, mesmo considerando diferentes poliedros de coordenação de prata. No entanto, a estrutura do ortovanadato de prata permite interações entre átomos de prata de poliedros de coordenação diferentes e iguais, o que era inesperado.

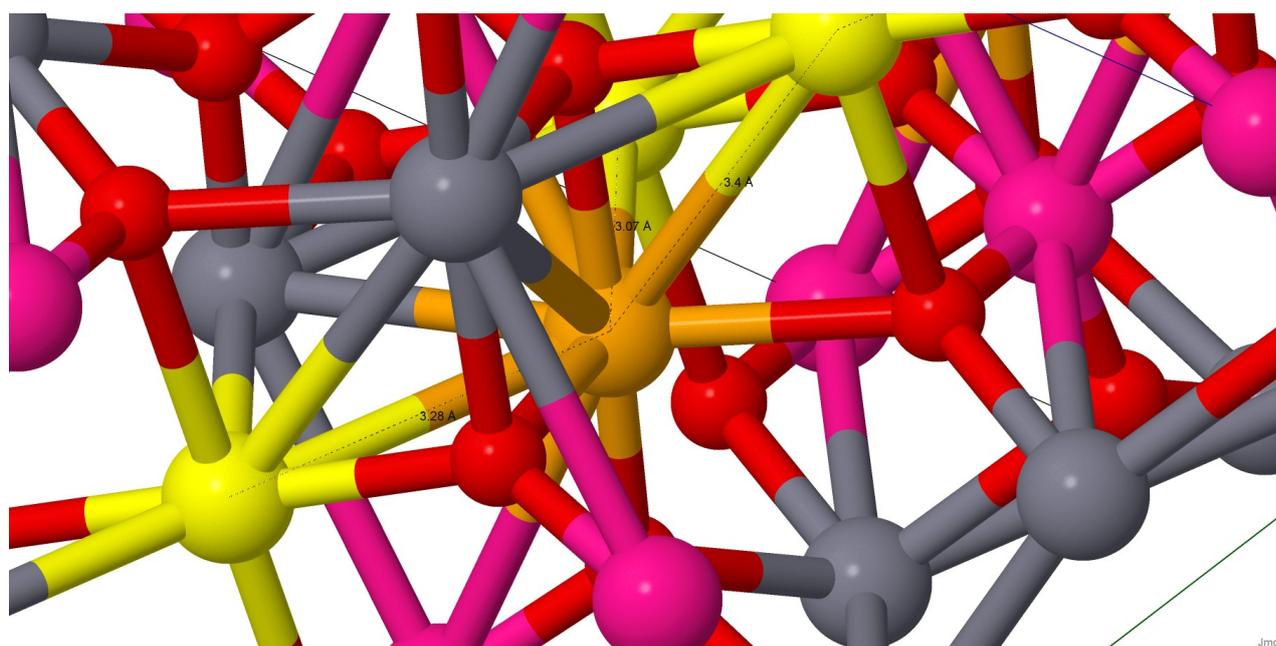
As Figuras 7.41 e 7.42 mostram a estrutura cristalina otimizada e parte desta que contém átomos de prata e oxigênio. Considerando essas estruturas, nota-se que apesar de existirem vários átomos de prata ao redor, as interações químicas de maior alcance entre os átomos de prata devem ocorrer nas menores distâncias entre os átomos de Ag_S (Ag_S-Ag_S : 3,016 angstroms) e entre os átomos Ag_S e Ag_P (Ag_S-Ag_P : 3,074 angstroms). Importante mencionar que tais interações são limitadas a certas distâncias, o que limita o número de interações químicas entre um átomo de prata específico e outros átomos de prata próximos

FIGURA 7.41 – Estrutura otimizada para Ag_3VO_4 e parte da estrutura mostrando a posição de interação entre os átomos de prata na estrutura. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 7.42 – Estrutura otimizada para Ag_3VO_4 e parte da estrutura mostrando a posição de interação entre os átomos de prata na estrutura. Os átomos de vanádio, oxigênio e prata são representados pelas cores rosa, vermelho e cinza. As pratas interativas são destacadas nas cores amarelo (Ag_P) e laranja (Ag_S)



Fonte: Próprio autor.

Um ponto importante a ser observado nas Figuras 7.42, 7.43 e 7.44 é que, embora a Figura mostre várias "interações químicas" entre diferentes átomos de prata, tal consideração não é confiável. O software usado para construir a Figura não é capaz de detectar esse tipo de interação, ele se baseia apenas em uma metodologia associada à soma de dois raios covalentes com um valor arbitrário, o que pode inferir erroneamente um processo de ligação química. Destacam-se as interações químicas existentes entre os átomos de prata, que correspondem aos dados fornecidos pela análise topológica. Portanto, embora existam interações químicas entre os átomos de prata, estas não estão presentes entre todos os átomos de prata da estrutura, apenas aqueles destacados na Figura 7.44. Além disso, vale ressaltar que as ligações químicas envolvidas entre os diferentes poliedros de coordenação são vizinhas àquelas interações químicas entre os mesmos poliedros de coordenação.

Os resultados da análise topológica fornecem 39 pontos críticos para o sistema do metavanadato de prata, cujos pontos (3,-1) se referem às ligações químicas que são formadas na estrutura do material, consulte as Tabelas 7.15 e 7.16.

TABELA 7.15 – Átomos A e B pertencentes a ligação química específica e a sua quantidade N (N: 2x no caso deste sistema apresentar dois pontos críticos iguais; este valor não aparece na Tabela no caso de N igual a 1), distância do ponto crítico ao longo da química ligação entre átomos A e B (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), Laplaciano, densidade de energia H, relação $|V|/G$, grau de ligação $H/\rho(r)$ (todos em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação (Int.: iônica, intermediária ou covalente) para a estrutura do AgVO_3

Ligação (A,B)[N]	$d_{a,b}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	H	$ V /G$	$H/\rho(r)$	Elipticidade	Int.
Piram. Quadr.								
AgO_{5-1}	1,107 / 1,231	0,048	0,236	-0,0038	1,060	-0,079	0,2631	T
AgO_{5-1} [2x]	1,066 / 1,188	0,058	0,262	-0,0085	1,114	-0,146	0,1286	T
AgO_{5-1} [2x]	1,201 / 1,383	0,031	0,114	-0,0009	1,032	-0,030	0,2032	T
AgO_{5-2}	1,187 / 1,328	0,032	0,146	0,0003	0,992	0,009	0,1121	T
AgO_{5-2} [2x]	1,068 / 1,199	0,058	0,250	-0,0088	1,123	-0,150	0,1177	T
AgO_{5-2} [2x]	1,184 / 1,362	0,035	0,124	-0,0022	1,067	-0,063	0,1625	T
Octaédrico								
AgO_6 [2x]	1,147 / 1,333	0,039	0,146	-0,0026	1,066	-0,067	0,1800	T
AgO_6	1,141 / 1,276	0,041	0,184	-0,0021	1,044	-0,052	0,0539	T
AgO_6 [2x]	1,093 / 1,240	0,050	0,210	-0,0060	1,102	-0,119	0,1287	T
AgO_6	1,131 / 1,261	0,043	0,202	-0,0025	1,048	-0,059	0,2062	T
Pris. Tri. Enc.								
AgO_7	1,057 / 1,189	0,058	0,286	-0,0059	1,077	-0,102	0,0355	T
AgO_7 [2x]	1,121 / 1,308	0,043	0,168	-0,0032	1,071	-0,074	0,1561	T
AgO_7	1,204 / 1,328	0,032	0,143	-0,0003	1,009	-0,010	0,1865	T
AgO_7 [2x]	1,269 / 1,420	0,025	0,090	-0,0006	1,024	-0,022	0,1845	T
AgO_7	1,425 / 1,507	0,014	0,059	0,0015	0,890	0,105	0,8345	T
Int. Ag-Ag								
$\text{AgO}_{5-1}-\text{AgO}_{5-2}$	1,663 / 1,667	0,009	0,030	0,0006	0,905	0,069	0,6760	T
Int. O-O								
O-O*	1,218 / 1,219	0,036	0,143	-0,0009	1,024	-0,024	3,4970	T
O-O**	1,318 / 1,343	0,023	0,087	0,0007	0,967	0,030	2,6100	T
O-O***	1,197 / 1,199	0,038	0,156	-0,0008	1,019	-0,020	2,6806	T

Fonte: Próprio autor.

TABELA 7.16 – Átomos A e B pertencentes a ligação química específica e a sua quantidade N (N: 2x no caso deste sistema apresentar dois pontos críticos iguais; este valor não aparece na Tabela no caso de N igual a 1), distância do ponto crítico ao longo da química ligação entre átomos A e B (em Å), densidade de carga eletrônica ($\rho(r)$), Laplaciano, densidade de energia H, relação $|V|/G$, grau de ligação $H/\rho(r)$ (todos em unidades atômicas), elipticidade e tipo de interação (Int.: iônica, intermediária ou covalente) para a estrutura do AgVO_3

Ligação (A,B)[N]	$d_{a,b}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	H	$ V /G$	$H/\rho(r)$	Elipticidade	Int.
$V_{T-1}O$	0,825 / 0,875	0,197	0,819	-0,0850	1,293	-0,431	0,0269	T
$V_{T-1}O$	0,831 / 0,878	0,191	0,826	-0,0779	1,274	-0,408	0,0228	T
$V_{T-1}O$ [2x]	0,914 / 0,935	0,128	0,609	-0,0245	1,139	-0,192	0,0651	T
$V_{T-1}O$	1,058 / 1,101	0,059	0,280	0,0001	0,998	0,002	0,0112	T
$V_{T-1}O$	1,114 / 1,163	0,042	0,200	0,0021	0,955	0,051	0,0083	T
$V_{T-2}O$	0,798 / 0,858	0,221	0,887	-0,1115	1,335	-0,504	0,0173	T
$V_{T-2}O$	0,810 / 0,865	0,210	0,875	-0,0982	1,310	-0,469	0,0962	T
$V_{T-2}O$ [2x]	0,939 / 0,951	0,116	0,533	-0,0182	1,120	-0,156	0,0488	T
$V_{T-2}O$	1,049 / 1,088	0,062	0,297	0,0002	0,997	0,004	0,0053	T
$V_{T-2}O$	1,224 / 1,311	0,024	0,102	0,0008	0,968	0,032	0,2520	T
$V_{T-3}O$	0,803 / 0,862	0,216	0,892	-0,1065	1,323	-0,492	0,0579	T
$V_{T-3}O$	0,815 / 0,868	0,205	0,854	-0,0923	1,302	-0,451	0,0353	T
$V_{T-3}O$ [2x]	0,930 / 0,944	0,120	0,567	-0,0199	1,123	-0,165	0,0506	T
$V_{T-3}O$	1,060 / 1,098	0,058	0,285	0,0007	0,990	0,011	0,0234	T
$V_{T-3}O$	1,215 / 1,310	0,024	0,103	0,0009	0,964	0,036	0,0476	T
$V_{T-4}O$	0,805 / 0,865	0,214	0,848	-0,1034	1,328	-0,484	0,0133	T
$V_{T-4}O$	0,817 / 0,871	0,205	0,827	-0,0938	1,312	-0,458	0,0095	T
$V_{T-4}O$ [2x]	0,927 / 0,943	0,122	0,564	-0,0213	1,131	-0,174	0,0532	T
$V_{T-4}O$	1,055 / 1,102	0,060	0,279	0,0000	1,000	0,000	0,0160	T
$V_{T-4}O$	1,249 / 1,325	0,021	0,088	0,0009	0,956	0,045	0,2570	T

Fonte: Próprio autor.

O poliedro pirâmide quadrada (AgO_5) possui 5 ligações químicas, porém, devido a esta estrutura local possuir dois diferentes poliedros pirâmide quadrada

(Ag_{5-1}O e Ag_{5-2}O), a Tabela 7.15 apresenta 6 ligações químicas ou 6 pontos críticos, cujas interações químicas podem ser repetidas. O poliedro de coordenação octaédrico (AgO_6) possui 6 ligações químicas, mas considerando a presença de ligações químicas que se repetem, como para o caso do poliedro pirâmide quadrada (AgO_5), os resultados apresentam apenas 4 pontos críticos. O poliedro de coordenação prisma trigonal encapuzado (AgO_7) possui 7 ligações químicas e, como nos poliedros de coordenação mencionados anteriormente, há interações químicas repetidas, portanto, menos pontos críticos são apresentados na Tabela 7.15. Esta Tabela fornece que há interação química entre diferentes átomos de prata de distintos poliedros de coordenação de pirâmide quadrada (Ag_{5-1}O e Ag_{5-2}O) e 3 interações químicas entre átomos de oxigênio nesta estrutura.

Os átomos de vanádio são coordenados por 4 átomos de oxigênio no poliedro tetraédrico, que consiste em 4 ligações químicas, das quais uma dessas ligações químicas é repetida, veja Tabela 7.16. A Tabela 7.16 apresenta 4 tipos de estrutura tetraédrica, e, conseqüentemente, 12 pontos críticos não repetidos para essas ligações químicas. No entanto, os resultados do TOPOND inesperadamente fornecem mais dois pontos críticos não repetidos para interações entre átomos de vanádio e oxigênio em distâncias maiores para cada tetraedro, o que fornece mais 8 pontos críticos.

A análise topológica mostra que as interações químicas V-O têm elevado grau de covalência na estrutura AgVO_3 , consulte a Tabela 7.16. O grau de covalência nessa estrutura para esse tipo de interação é maior devido à maior densidade de elétrons em pontos críticos, a razão $|V|/G$ tem os maiores valores considerando todas as interações existentes e a razão H/ρ tem valores negativos e altos em módulo, o que caracteriza o caráter covalente dessas ligações químicas e, além disso, uma interação química V-O pode ter diferentes graus de covalência em diferente poliedros tetraédricos (V-O). Além disso, existem interações químicas V-O em distâncias maiores, que não correspondem à coordenação tetraédrica. Nota-se que tais interações químicas possuem natureza diferente, cuja densidade eletrônica apresenta valores na ordem das densidade eletrônicas das interações químicas entre os átomos de prata e oxigênio, razão $|V|/G$ menor e próximo que 1 e H/ρ maior que 0, o que representam interações químicas mais próximas de ligações químicas do tipo camada fechada (ligações iônicas, interações de van der Waals, etc.).

As interações químicas Ag-O apresentam baixa densidade eletrônica entre esses átomos em comparação com as interações químicas V-O, o que confere um caráter mais iônico para a ligação química Ag-O. Em relação às interações químicas entre diferentes átomos de prata (Ag_{5-1}O e Ag_{5-2}O) e diferentes átomos de oxigênio nesta estrutura, nota-se que essas interações químicas são caracterizadas pela razão $|V|/G$ aproximadamente igual a 1 e de baixa densidade eletrônica entre os átomos responsáveis por tais interações, o que pode revelar uma natureza do tipo intermediária

e próxima de caráter de camada fechada para este tipo de interação.

No artigo de revisão desenvolvido por NELYUBINA et al. (2010), é demonstrado que interações entre as espécies químicas de mesma carga tem papel fundamental na estabilização da formação de cristais, cujas interações não são raras ou erros de simulações de química teórica. O estudo de KORABEL'NIKOV; ZHURAVLEV (2019) detectou a presença de interações fracas entre ânions em cristais oxianionicos LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 e KClO_4 .

As interações químicas entre cátions e ânions podem levar a formação de cristais iônicos, cujas interações entre cátions e entre ânions são repulsivas ou inexistente de acordo com a química teórica clássica (NELYUBINA et al., 2010). Em alguns cristais, ânions podem se tornar próximos, o que poderia ser explicado pela presença de cátions pequenos que forçam ânions grande a se aproximarem (PENDÁS et al., 1998). Contudo, esta abordagem é baseada na consideração de estudo de estabilidade de aproximação de ânions em fase gasosa, o que resulta em instabilidade (BRAGA et al., 1998). Algumas considerações devem ser realizadas a partir disso: a primeira é que tais modelagens teóricas não possuem representatividade realista, visto que não ha a presença de cátions para compensar a carga elevada (HOFFMANN et al., 2008); segundo que interações de dispersão podem ser mal descritas em cálculos teóricos utilizando a teoria funcional densidade (HOBZA et al., 1995; GRIMME, 2006; WODRICH et al., 2006). A análise topológica da densidade eletrônica em cristais com teoria de átomos em moléculas de Bader permite estimar a força e a ocorrência de interações químicas entre cátions e entre ânions (BADER, 1994). As interações detectadas entre cátions e entre ânions são muito importante, porque podem representar aspectos importantes nas propriedades e estabilidades desses materiais, e no processo de formação de nanopartículas de prata apos irradiação com feixe de elétrons e laser e, conseqüentemente, em suas aplicações.

7.7 AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Ao utilizar o compósito sintetizado, os bioensaios contendo macrófitas aquáticas flutuantes *Ricciocarpus natans* permitem inferir possíveis efeitos adversos ao meio aquático em que este material se encontra. Os resultados obtidos a partir destes bioensaios e suas análises serão apresentadas nesta seção.

De acordo com o teste estatístico de normalidade de Shapiro-Wilk, os dados apresentados em cada um dos gráficos se ajustam à distribuição normal, visto que estes apresentam p-valores de 0,5479, 0,2215, 0,7285 e 0,8585 para os tratamentos C0, C1, C2 e C3 respectivamente, cujos valores são superiores ao p-valor de 0,05, que está definido pelo teste estatístico como a hipótese para validar o ajuste a normalidade dos dados no caso de se obter resultados superiores a este p-valor (TORMAN et al., 2012).

A Figura 7.43 mostra os gráficos relacionados à variação da área média ocupada pelas macrófitas em relação ao tempo de duração dos bioensaios para cada um dos tratamentos (C0, C1, C2 e C3). De acordo com esta Figura, é possível separar os gráficos em duas situações, a primeira relacionada com o crescimento inicial dos indivíduos até o final da segunda semana de experimento e a outra situação associada com a diminuição ou estagnação na área média representada pela ocupação das macrófitas aquáticas nos bioensaios.

Em relação ao comportamento de crescimento observado, nota-se que, em todos os tratamentos, há um crescimento da área média das macrófitas nos 14 dias após o início dos experimentos, o que possibilita a sua modelagem matemática e análise estatística. Após a realização do teste estatístico ANOVA para análise de comparação, os testes de comparação múltipla de Tukey para esta região analisada mostram diferenças significativas entre os tratamentos (p -valor menor que 0,0001), considerando em todas as etapas do processo de tratamento estatístico de dados o nível de significância de 5%, o que dificilmente seria observado, diante destes dados, ao observar e analisar apenas a Figura 7.43. Por meio da estatística é possível extrair que não há significância estatística entre os tratamentos C0 e C1 e entre C2 e C3. Em relação à comparação entre outros tratamentos (C0 e C2, C0 e C3, C1 e C2, C1 e C3), houve diferença significativa.

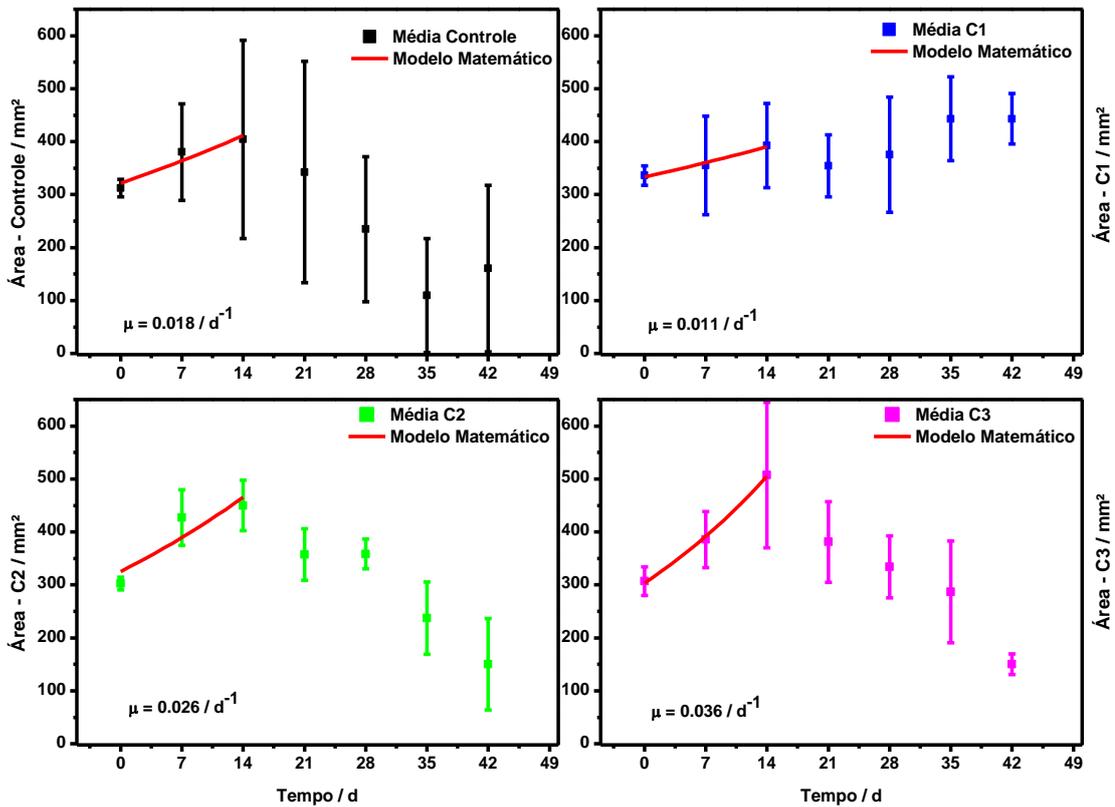
Somado às informações acima, a Tabela 7.17 indica que os valores de coeficientes de crescimento não possuem mudanças relevantes, visto que permanecem na mesma ordem de magnitude. Contudo, juntamente com a análise estatística, citada acima, nota-se que há diferença entre os coeficientes que representam estes tratamentos. Os tratamentos C0, C1, C2 e C3 apresentam valores de coeficientes de crescimento de $0,018 \text{ dia}^{-1}$, $0,011 \text{ dia}^{-1}$, $0,026 \text{ dia}^{-1}$ e $0,036 \text{ dia}^{-1}$ respectivamente, cujos respectivos desvios padrões são 0,006, 0,002, 0,012 e 0,002. Estes resultados indicam que a adição do composto com concentração dobrada em relação ao tratamento C1 ou ausência de luz contribuiu para um maior coeficiente de crescimento nos tratamentos C2 e C3, cujos resultados da análise acima demonstram que entre estes dois tratamentos não há diferença estatística de crescimento de área, contudo há diferença estatística entre estes tratamentos e os tratamentos C0 e C1, assim como possuem os maiores valores de coeficiente de crescimento, o que reforça o resultado de que aumentar a concentração do composto (dobro em relação à C0 e C1) ou permanecer o sistema no escuro possui influência no crescimento das áreas das macrófitas.

Além disso, os tratamentos C0 e C1 não possuem diferença estatística, mas a modelagem matemática, por meio da obtenção dos coeficientes de crescimento, contribui para fornecer a informação de que há crescimento de área média dos indivíduos em ambos os tratamentos. O suporte deste resultado é oriundo da qualidade dos valores de coeficientes de determinação, que fornecem a robustez necessária para que seja possível aferir esta análise. Os valores dos coeficientes de determinação (r^2)

revelam que, ao comparar o modelo matemático utilizado com os dados experimentais, a compatibilidade ou aderência entre estes é alta, acima de 80%, o que significa que um bom ajuste exponencial foi realizado.

A Tabela 7.17 fornece, adicionalmente, os valores para o tempo de duplicação de 38.51 dias, 63.01 dias, 26.66 dias e 19.25 dias para os tratamentos Controle, C1, C2 e C3 respectivamente, o que mostra que aumentar a concentração do compósito no sistema na proporção realizada e inibir a penetração de radiação subaquática possuem a capacidade de diminuir o tempo de duplicação das áreas da *Ricciocarpus natans*.

FIGURA 7.43 – Variação da área média ocupada pelas macrófitas aquáticas e seu respectivo desvio padrão em função do tempo de experimento para cada um dos tratamentos (Controle (C0), C1, C2 e C3). Adicionalmente, há a presença da curva ajustada a partir do modelo matemático utilizado e dos coeficientes de crescimento



Fonte: Próprio autor (2023).

TABELA 7.17 – Parametrização do modelo cinético de crescimento de *R. natans* em função dos tratamentos utilizados. Área máxima (mm²), K, de crescimento obtida pelo modelo em relação aos dados experimentais (e desvio padrão), Coeficiente de crescimento obtido pelo modelo (dia⁻¹), coeficiente de determinação (r²), que indica a aderência dos dados experimentais ao modelo utilizado, e o tempo de duplicação t_d (dia)

Tratamento	Área (mm ²)	DP	Coeficiente (dia ⁻¹)	DP	r ²	t _d (dia)
Controle	321,68	17,94	0,018	0,006	0,91	38,51
C1	333,24	5,79	0,011	0,002	0,97	63,01
C2	325,42	41,11	0,026	0,012	0,82	26,66
C3	303,52	6,36	0,036	0,002	0,99	19,25

Fonte: Próprio autor.

Em relação à segunda situação, os gráficos da Figura 7.43 mostram que, neste período em questão, os tratamentos C0, C2 e C3 apresentaram diminuição da área média. Apenas no tratamento C1, pode ser observado um tênue aumento da área média. O resultado, em outras palavras, revela que o crescimento da macrófita foi afetado em cada um dos tratamentos, visto que há pouco crescimento ou retração no tamanho destes indivíduos. Neste período não é possível realizar modelagem matemática e tratamento estatístico dos dados.

Os bioensaios, cujas plantas aquáticas possuem contato, apresentam uma complexidade bastante elevada, de modo que diversas variáveis podem ser contabilizadas e cada uma delas pode influenciar nos processos que acarretam na toxicidade pelo material inserido. Os componentes do material inserido e presentes na água coletada formam uma condição ambiental de difícil análise, mas que tenta representar condições mais fidedignas e que permite inferir sob a ação deste material no meio ambiente. O conteúdo abaixo proporcionara uma visão da complexidade de interações que podem ocorrer nestes sistemas.

De acordo com os resultados experimentais anteriores, é possível detectar pelo menos três componentes no composto realizado, o Ag₃VO₄, o AgVO₃ - ambos semicondutores - e a prata metálica. Além disso, não foi realizado nenhum processo de avaliação dos componentes na água coletada. Contudo, é possível avaliar a possibilidade da presença daqueles que possuem uma influência significativa no processo de toxicidade e que são comuns ao ambiente por meio da literatura com a finalidade de mostrar o grau de complexidade das interações químicas que podem ocorrer. Possibilidades de mecanismos atuantes durante os experimentos serão abordadas

a seguir.

A instabilidade de nanopartículas de prata em sistemas aquosos permite à estas a capacidade de formar diversas espécies químicas, sob diferentes condições, que podem existir concomitantemente e, portanto, influenciar na toxicidade (ZHANG et al., 2018). Existem quatro transformações que podem ser citadas em relação aos processo de toxicidade envolvendo nanopartículas de prata: a dissolução oxidativa, a sulfidação, a cloração e a fotorredução (ZHANG et al., 2018).

O processo de dissolução oxidativa, talvez, seja o mais importante dentre os quatro citados. Todos os outros três processos, que levam a formação de outras espécies químicas (AgCl, Ag₂S, complexos de Ag e nanopartículas de Ag), têm origem a partir deste processo primário - exceto a sulfidação direta - pois fornece a espécie química fundamental para o início destes, o cátion Ag⁺ (ZHANG et al., 2018).

O processo de dissolução oxidativa requer a presença dos agentes oxidantes, o oxigênio dissolvido e os prótons no meio aquoso, seguindo a Equação 7.3 (LEE et al., 2012; ZHANG et al., 2018). Após haver a formação de uma camada de óxido de prata (Ag₂O), por meio da oxidação das nanopartículas em água oxigênica, esta pode ser dissolvida rapidamente em conjunto com a dessorção dos cátions de prata na superfície (ZHANG et al., 2018). Então, o processo de dissolução das partículas continua com o início da formação de uma nova camada de óxido de prata (ZHANG et al., 2018).



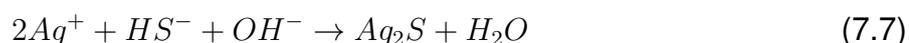
Além disso, existe a possibilidade dos cátions liberados durante a dissolução oxidativa retornarem para as nanopartículas, se tornando parte delas novamente (LIU et al., 2010a). Este mecanismo pode promover a inibição de sítios de dissolução, o que pode dificultar o processo de oxidação das partículas de prata e promover a sua inibição (LIU et al., 2010a).

Ademais destes mecanismos, em condições anóxicas, é possível a formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o que substitui o oxigênio dissolvido como agente oxidante (LIU; HURT, 2010). Estas condições contribuem para a dissolução das partículas de prata, enquanto que meios básicos inibem tal processo (ZHANG et al., 2018).

Além dos fatores mencionados acima, variáveis como radiação solar, temperatura e a presença de matéria orgânica e cloreto, por exemplo, podem provocar influências nos mecanismos e nas suas cinéticas de reação (LEVARD et al., 2012; LIU; HURT, 2010; LIU et al., 2010a; YU et al., 2016). Somado a estas variáveis, as características do material inserido, como a morfologia e tamanho, possuem influência também (DOBIAS; BERNIER-LATMANI, 2013; MA et al., 2014; IVASK et al., 2014b; ZHANG et al., 2018). Menores nanopartículas dissolvem mais rapidamente do que as

maiores (DOBIAS; BERNIER-LATMANI, 2013; MA et al., 2014; ZHANG et al., 2018; ZHANG; WANG, 2019), revelando que tamanho de nanopartículas pode induzir na taxa de conversão para a formação de íon, por exemplo.

O processo de transformação que envolve a sulfidação pode ser subdividido em duas categorias: a sulfidação direta e a indireta. O processo direto ocorre em ambiente anaeróbico, mas necessita da presença de oxigênio e de sulfetos (alta concentração: H_2S e HS^-) para que ocorra a reação de formação de sulfeto de prata, conforme as equações 7.4 e 7.5 (LIU et al., 2011; ZHANG et al., 2018). O processo indireto requer que a dissolução oxidativa ocorra para a liberação de cátions, conforme as equações 7.5 e 7.6, e estes reagem com sulfetos do meio, formando o precipitado sólido Ag_2S (ZHANG et al., 2018).



Essa transformação é essencial para ocasionar a diminuição significativa do grau de toxicidade de amostras de prata metálica (CHOI et al., 2009; COLLIN et al., 2016; DEVI et al., 2015; DOOLETTE et al., 2015; LEVARD et al., 2012; LEVARD et al., 2013; REINSCH et al., 2012; STARNES et al., 2015; STEGEMEIER et al., 2015), cuja menção destas transformações estão associadas ao equivalente a um "antídoto" de acordo com a literatura (LEVARD et al., 2013). Essa promove uma diminuição na quantidade de íon livres presentes e inibe a toxicidade relacionada a partículas, ao modificar parâmetros físicos destas, como tamanho de partícula e carga superficial (ZHANG et al., 2018). Um estudo relacionado à toxicidade em bactérias nitrificantes revelou que alíquotas de sulfeto foram responsáveis pela diminuição por até cerca de 80% da toxicidade de prata nanométrica (ZHANG et al., 2018).

A literatura reporta que esse processo demonstrou uma diminuição dos efeitos provocados em organismos aquáticos, como mudanças no estresse oxidativo do fígado de algumas espécies de animais (LI et al., 2015a; STARNES et al., 2015; STARNES et al., 2016; STEGEMEIER et al., 2015; WANG et al., 2015a). Contudo, é válido mencionar que não se deve superestimar este procedimento, visto que há, na literatura, evidências de toxicidade dos produtos formados em alguns organismos (ZHANG et al., 2018).

O processo de cloração de nanopartículas de prata consiste da formação de espécies químicas que envolvam a interação entre íons cloreto e prata, como o

sólido AgCl e espécies dissolúveis $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$ (ZHANG et al., 2018). O processo é indireto, requerendo que a dissolução oxidativa ocorra como primeira etapa (XIU et al., 2011; ZHANG et al., 2018). Este processo é dependente da razão Cl/Ag^+ , cujo aumento de seu valor pode acarretar em inibição da dissolução das nanopartículas em razão da possibilidade de formação de um *core-shell* (AgCl/Ag) protetivo na superfície destas partículas; e, no caso de diminuição do seu valor, as espécies dissolúveis tendem a se formar, o que aumenta, conseqüentemente, o grau de dissolução da prata metálica (LEVARD et al., 2012; LI et al., 2010).

O processo de cloração permite formar espécies que são muito menos tóxicas, contribuindo para a mitigação dos efeitos danosos dos cátions de prata disponíveis no meio ambiente (LEVARD et al., 2013; ZHANG et al., 2018). Adicionalmente, CHOI et al. (2009) mostraram que os íons Ag^+ liberados reagem muito rapidamente com ligantes ambientais, como sulfeto e cloreto, o que acarreta em uma alteração na toxicidade provocada pelas nanopartículas de prata, como mostrado acima.

Em ambientes aquáticos pode haver a presença conjunta de luminosidade, oriunda de fonte solar, e matéria orgânica (ZHANG et al., 2018). A matéria orgânica pode possuir em sua composição diversos grupos funcionais, como fenol, cetona, etc. (ZHANG et al., 2018). A existência da interação entre a radiação solar, que atua fornecendo energia para reações, e estes grupos funcionais pode acarretar na formação de superóxidos (O_2^{*-} , H_2O_2) (ZHANG et al., 2018). Esse processo é conhecido como fotorredução. Estudos apontam que a irradiação solar permite o aumento significativo da taxa de dissolução, o que acarreta no aumento de cátions de prata liberados (LI et al., 2014; RÖMER et al., 2016; YU et al., 2016). Ainda, em relação à matéria orgânica, há evidências na literatura que a prata pode ser eliminada muito rapidamente do organismo das espécies de *Daphnia magna*, sobretudo na presença de matéria orgânica (GLOVER; WOOD, 2005); o processo pelo qual ocorre a facilitação não é compreendida (GLOVER; WOOD, 2005). Somado a isso, o estudo de ZHANG et al. (2020) mostraram que, ao verificar o efeito de citotoxicidade e acumulação de nanopartículas de prata com a presença de ácido húmico em *Escherichia coli*, o ácido diminuiu a citotoxicidade nesta espécie, contudo facilitou a acumulação de prata metálica pela mesma, em experimento de exposição à estes componentes por 48 horas. De acordo com a literatura, o rio Monjolinho, na região de São Carlos, possui a presença de diversas espécies iônicas, sobretudo cloreto, cujas concentrações se encontram em ordem decrescente: Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} (BERE; TUNDISI, 2011). O estudo de VIANA (2005) mostrou que as concentrações dos componentes sulfetos, sulfatos e cloretos se encontraram abaixo do limite fornecido pela resolução que os definem e que se observou a presença de compostos fosfatados, nitrogenados e material orgânico em suspensão. Os resultados mostrados pela literatura mostram que mecanismos de atenuações, como a formação de cloreto de prata e a interação com matéria orgânica, podem se tornar possíveis.

O estudo de MIRZAJANI et al. (2013) mostrou que, ao aumentar a concentração de nanopartículas em prata no meio cuja espécie de planta *Oryza sativa L.* se encontrava, de 0 para 30 $\mu\text{g/mL}$, observou-se crescimento acelerado das raízes. Contudo, ao aumentar para uma concentração de 60 $\mu\text{g/mL}$, notou-se a restrição na capacidade de crescimento destas raízes em bioensaios com duração de 21 dias.

Após a formação destas espécies químicas, os superóxidos, estas podem interagir com os cátions metálicos de prata em solução, comportando-se como doadores de elétrons, e provocar a formação de novas nanopartículas de prata metálica (HE et al., 2011; ZHANG et al., 2018). Considerando que as novas nanopartículas se desenvolvem neste novo meio, estas apresentam uma capacidade maior de estabilidade em relação às introduzidas, o que torna a toxicidade proporcionada pelas partículas mais duradoura (ZHANG et al., 2018). Em ambientes com baixa ou ausência de luminosidade, como no caso do tratamento C3, é possível a redução deste cátions, contudo em uma taxa muito inferior (SAL'NIKOV et al., 2009; YIN et al., 2012). O processo de fotorredução permite contribuir para atuar na retardação ou diminuição do efeito danoso dos cátions de prata presentes na solução em organismos aquáticos (CHENG et al., 2011; ZHANG et al., 2015; ZHANG et al., 2018).

A literatura apresenta diversos trabalhos responsabilizando os cátions de prata como os agentes provocantes de toxicidade destes materiais (KIM et al., 2011; LEE et al., 2012). Atualmente, trabalhos são desenvolvidos para tentar compreender mecanismos de toxicidade associados às próprias nanopartículas.

Recentemente, GEORGE et al. (2012) estudaram o efeito de diferentes morfologias (nanofios, nanoplacas e nanoesferas) de partículas de prata metálica na toxicidade em linhas de células epiteliais de brânquias de peixes e em embriões de peixe-zebra. Os resultados demonstraram que as nanoplacas de prata foram consideravelmente mais tóxicas do que outras partículas de outras morfologias. O mesmo estudo revelou que o mecanismo para incremento na toxicidade das nanoplacas está associado com a presença de um elevado grau de defeitos na superfície deste material, como falhas de empilhamento e defeitos pontuais. Além disso, mostrou que a toxicidade pela reatividade superficial pode ser mitigada por meio da passivação da superfície ao utilizar o composto cisteína.

O estudo desenvolvido por ZHANG et al. (2020) para avaliar o mecanismo de toxicidade em nanopartículas de prata-PVP em *Escherichia coli* mostra que ao submeter o material ao meio aquoso, inicialmente, as partículas de prata apresentam predominância no efeito de toxicidade nos organismos aquáticos, visto que o processo de liberação de íons de prata é inicial e, portanto, sua concentração é baixa nesta etapa. Após algumas horas de exposição, o mesmo estudo mostrou o aumento provocado na concentração de íons liberados pela prata metálica pode ser suficiente para dominar os efeitos de toxicidade por parte destas espécies. Portanto, o estudo evidenciou que a dinâmica destes mecanismos está relacionada com as razões não fixas entre partícula

de prata e íons de prata no meio e que há necessidade de se considerar ambos os mecanismos na toxicidade por parte deste material.

Em relação ao processo de atuação em organismos aquáticos, por parte dos íons, estes podem interagir com proteínas, peptídeos e/ou DNA destes organismos, de modo que a transdução de sinal intracelular possa se tornar comprometida (ZHANG et al., 2018). Os cátions de prata podem interagir com cargas negativas, o que, normalmente, é apresentado por bactérias, de forma que a afinidade entre os cátions e ânions é maior do que comparado entre as superfícies destas bactérias e as partículas (ZHANG et al., 2018). O estudo realizado por LI et al. (2015) revela que a fotossíntese pode ser inibida ao inserir nanopartículas de prata em um sistema aquoso com algas de água doce *Euglena gracilis*, e que, somado à isso, ZHANG; WANG (2019) mostraram em seu trabalho que nanopartículas menores podem provocar a internalização maior de cátions Ag^+ em fitoplânctons desta espécie por meio do mecanismo do tipo cavalo de Tróia. A literatura reporta que as algas possuem uma enorme capacidade de bioacumulação de metais pesados e possuem, no geral, grande responsabilidade no processo de introdução de contaminantes nas cadeias (RATTE, 1999). Além disso, sabe-se que as algas se utilizam da energia solar para o seu crescimento no ambiente aquático (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). Desta forma, proporcionar o bloqueio para a penetração da radiação solar no sistema significa que deve haver a inibição de crescimento deste tipo de organismo presente no sistema.

As plantas possuem papel fundamental no ecossistema e estão presentes no nível trófico primário, a base da cadeia alimentar, o que torna de suma importância a avaliação da toxicidade e bioacumulação de determinados componentes tóxicos nestas (MA et al., 2015; MAURER-JONES et al., 2013; RATTE, 1999). As plantas aquáticas compartilham deste papel e, considerando que a prata metálica se encontra em um nível de toxicidade para organismos aquáticos que é somente inferior ao mercúrio, entender sua influência no crescimento e desenvolvimento nestes organismos é importante para aferir seus efeitos no ecossistema (GARDEA-TORRESDEY et al., 2014; MORENO-GARRIDO et al., 2015).

A presença de nanopartículas de prata no sistema aquático permite sua interação com os organismos vivos ali presentes. Estas partículas podem penetrar a planta, sobretudo, por meio das raízes, que são constituídas de uma rede porosa que filtra partículas superiores a seu tamanho, ou via processo de plasmodesmos, cujos poros, que conectam células vizinhas, apresentam tamanho de cerca de 50-60 nanômetros, o que pode permitir o bloqueio de transmissão de nutrientes e comunicação entre células (CARPITA; GIBEAUT, 1993; GEISLER-LEE et al., 2014; HEINLEIN; EPEL, 2004; LUCAS; LEE, 2004; MA et al., 2010; NAVARRO et al., 2008; TRIPATHI et al., 2017c; YAN; CHEN, 2019). Então, as partículas podem ser transportadas via espaço intercelular ou alcançar tecidos vasculares, de forma que, neste último, é possível o transporte a longas distâncias dentro da planta, o que possibilita o alcance e

contaminação de regiões como folhas, frutos e sementes (GEISLER-LEE et al., 2013; GEISLER-LEE et al., 2014; MA et al., 2010; MIRALLES et al., 2012; YAN; CHEN, 2019). Portanto, não necessariamente as partículas se limitam a provocar efeitos em tecidos externos em contatos com o sistema aquoso com componentes tóxicos, seus efeitos e processos de toxicidade podem avançar além da sua região externa e provocar efeitos internos que são desconhecidos pela comunidade científica (YAN; CHEN, 2019).

Neste sentido, as nanopartículas de prata podem causar a interrupção na produção de clorofila nas plantas - diminuindo a eficiência da fotossíntese - influenciar a absorção de nutrientes, diminuindo por exemplo o conteúdo de Ca, Mg, Br, Cu e Mn, e alterar a produção hormonal, ocasionando, então, a fitotoxicidade nas plantas, cujo tamanho das partículas é um fator crítico para tal, além da possibilidade de toxicidade a nível celular e molecular (SHABNAM et al., 2016; TRIPATHI et al., 2017c; WANG et al., 2016; ZUVERZA-MENA et al., 2016). O mecanismo relacionado a fitotoxicidade pode ocorrer por meio da produção de espécies de oxigênio reativas em excesso, devido as nanopartículas de prata e outros metais pesados, que tornam-se prejudiciais para biomoléculas, o que, em outras palavras, promove estresse oxidativo e altera as atividades da planta (CAROCHO; FERREIRA, 2013; MONTES et al., 2017; NAIR et al., 2010; PARK et al., 2009; TRIPATHI et al., 2017a; TRIPATHI et al., 2017c; YAN; CHEN, 2019). Os cátions Ag^+ também são responsáveis pela fitotoxicidade (YAN; CHEN, 2019). Para amenizar os efeitos ocasionados pela atuação das nanopartículas e dos íons de prata, mecanismos de defesa antioxidantes enzimáticos (catalase, etc.) e não-enzimáticos (tióis e etc.) são ativados para amenizar o estresse oxidativo, assim como a liberação de exsudato pode diminuir a toxicidade produzida pela nanopartículas e os íons (BONE et al., 2012; RICO et al., 2015; SHABNAM et al., 2017; SHABNAM et al., 2016; SHABNAM et al., 2015; TRIPATHI et al., 2017b; YAN; CHEN, 2019).

Como foi possível observar diante das informações acima, a prata metálica na sua forma nanométrica pode apresentar diversas transformações em solução aquosa - que podem progredir concomitantemente em ambientes aquáticos complexos, como os reais - cujas espécies formadas podem apresentar efeitos danosos ao atingir os componentes bióticos do sistema (ARTAL et al., 2013; GEORGE et al., 2012; GLOVER; WOOD, 2005; LEE et al., 2012; RATTE, 1999; ZHANG et al., 2018; ZHANG; WANG, 2019). O cátion Ag^+ , assim como as partículas de prata, possuem papel fundamental no processo de toxicidade destes materiais, de modo que estes podem influenciar a absorção, bioacumulação e efeitos biológicos ou ecológicos adversos, e que podem ter seu potencial altamente tóxico diminuído por componentes biologicamente não ativos presentes no meio aquoso, como matéria orgânica e outros componentes químicos (ARTAL et al., 2013; GEORGE et al., 2012; GLOVER; WOOD, 2005; RATTE, 1999; ZHANG et al., 2018).

Em relação aos outros componentes, o estudo de OLIVEIRA et al. (2017) buscou, dentre alguns objetivos, avaliar a atividade bactericida de $\alpha-AgVO_3$, cuja pes-

quiza, adicionalmente, buscou fornecer uma resposta sobre o mecanismo responsável pela morte da bactéria *Staphylococcus aureus* por meio do auxílio de cálculos teóricos das superfícies dos cristais. Os resultados demonstraram que o material possui nível elevado de toxicidade a esta espécie, cujo mecanismo de atuação deste semicondutor está relacionado com a possibilidade de produção de estresse oxidativo, o que é provocado por radicais livres formados (DALRYMPLE et al., 2010; LI et al., 2012). Os resultados teóricos e experimentais e o mecanismo proposto demonstraram a possibilidade da formação de espécies reativas, os radicais OH^* , O_2^{\cdot} e O_2H^* , por meio do fornecimento de um buraco presente em alguns clusters específicos do material para a água presente no sistema - o que produz OH^* (hidroxila) e H^+ (próton) - e de um elétron para O_2 (O_2^{\cdot}), o que produz O_2H^* ao reagir com próton (OLIVEIRA et al., 2017). Além disso, é necessário salientar que a absorção de radiação eletromagnética permite a produção de pares elétron-buraco, o que é importante para que o processo de formação destas espécies reativas ocorra (LACERDA et al., 2022). Somado ao mecanismo, o estudo de OLIVEIRA et al. (2017) ainda fornece que existem superfícies específicas, (001) e (011), que apresentam maior possibilidade de formação destes radicais, e, portanto, os tornam responsáveis pela morte de células. Por isso, quanto maior a exposição destas superfícies, maior a possibilidade de elevar a atividade bactericida do material sintetizado, o que demonstra o papel fundamental das características dos cristais e da produção de espécies oxidativas de oxigênio para a atividade bactericida e de morte de outros patógenos (LACERDA et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2017). Além de bactérias, o estudo de PIMENTEL et al. (2020) mostrou que o material apresenta ação fungicida contra *Candida albicans*.

Alguns compósitos foram produzidos com a presença de AgVO_3 (SILVA et al., 2019; SILVA et al., 2020). SILVA et al. (2020) produziram compósito de hidroxiapatita com $\alpha\text{-AgVO}_3$ e avaliaram a atividade antifúngica deste material. Os resultados mostraram que o material exibiu elevada atividade inibitória contra as espécies de fungo *Fusarium guttiforme* e *Colletotrichum horii*. Este trabalho sugeriu que o mecanismo antifúngico está associado ao $\alpha\text{-AgVO}_3$, cujo mecanismo de atuação é semelhante ao mecanismo reportado pelo trabalho de OLIVEIRA et al. (2017) na ação bactericida. A literatura também reporta a formação de compósitos com o $\alpha\text{-AgVO}_3$ visando a incorporação (até 10%) em resina acrílica dental e em cimentos endodônticos e a avaliação de suas atividades bactericidas contra *Candida albicans*, *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* e *Enterococcus faecalis*. Os resultados demonstraram inibição de crescimento das quatro primeiras espécies citadas, enquanto que não houve resultado conclusivo a respeito da última espécie (CASTRO et al., 2016; CASTRO et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2019).

Por fim, ARTAL et al. (2013) realizou um estudo envolvendo toxicidade de nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3$ decorados com Ag metálica utilizando *Daphnia similis*, um crustáceo planctônico. A fim de verificar o grau de contribuição de íons vanadatos

e de íons de prata liberados na toxicidade destes materiais, soluções adicionais de nitrato de prata e pentóxido de vanádio foram preparadas para comparação. A partir dos resultados, verificou-se que a toxicidade do vanadato de prata com prata metálica é equivalente a toxicidade da solução de nitrato de prata, atribuída aos cátions Ag^+ , e que os íons vanadatos se mostraram muito menos tóxicos que os íons de prata, de forma que estes (Ag^+) agem inibindo a proteína (Na,K)-ATPase, cuja uma das funções é a regulação de absorção de sódio em organismos aquáticos (ARTAL et al., 2013; CANTLEY et al., 1977; NORTH; POST, 1984). Além do mecanismo de atuação dos íons de prata na solução, os nanofios podem ser transportados até o intestino de organismos aquáticos, cujo tempo de retenção pode permitir a liberação de íons Ag^+ internamente, o que pode acarretar no aumento da concentração deste íons interiormente e contribuir diretamente para o aumento da toxicidade (ARTAL et al., 2013; JACKSON et al., 2009; PETERSEN et al., 2009; ROBERTS et al., 2007; TERVONEN et al., 2010; ZHAO; WANG, 2010). Estes organismos aquáticos, ao apresentar nanomateriais no trato digestivo, podem, também, ocluí-lo e lesiona-lo, assim como apresentar mobilidade diminuída, de acordo com MWANGI et al. (2011).

Diante dos resultados produzidos neste trabalho e as informações obtidas na literatura, podemos citar a presença dos seguintes itens nos sistemas analisados nos bioensaios: dois vanadatos de prata semicondutores (Ag_3VO_4 e $\beta\text{-AgVO}_3$), nanopartículas de prata, presença e ausência de radiação eletromagnética, ao menos dois componentes bióticos (indivíduos de planta aquática flutuante *Ricciocarpus natans* e possível comunidade fitoplanctonica), a possibilidade de matéria orgânica e espécies iônicas, como cloretos e sulfetos. Além disso, não ha troca de massa, o que acarreta na limitação e conservação de nutrientes disponíveis, possibilitando a disputa destes. A água coletada do rio Monjolinho pode conter outras substâncias que não foram analisadas neste trabalho e podem contribuir para outros mecanismos no sistema. Contudo, diante destes itens e das informações mencionadas acima, percebe-se que há uma complexidade elevada do sistema estudado, visto que o número de componentes ou itens conhecidos e desconhecidos no sistema aumentam significativamente as possibilidades de mecanismos (atenuantes da toxicidade ou não) que possam coexistir durante o período dos bioensaios, assim como pode existir a atuação dinâmica destes mecanismos e os efeitos dos componentes inseridos (Ag_3VO_4 , $\beta\text{-AgVO}_3$) e nano-objetos de prata) podem ocorrer a qualquer nível (molecular, celular, etc.) nos componentes bióticos. A identificação de tais mecanismos não é cabível neste trabalho. Embora não haja a identificação dos mecanismos, os resultados desta exposição mostram que a inserção do compósito provocou alterações na área média da plantas aquáticas como mecanismo de resposta ao submete-las aos tratamentos C2 e C3. A alteração no tamanho dos indivíduos pode significar que, ao inserir o compósito em ambiente aquático, outras espécies aquáticas podem sofrer alterações que podem se propagar ou acarretar em consequências indiretas para outros níveis tróficos. Portanto, torna-se

importante aprofundar o estudo dos efeitos e identificação dos mecanismos atuantes em ambientes aquáticos relativos a presença deste material, assim como assumir medidas para mitigação da exposição do meio ambiente à este material.

8 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados e discussões apresentados foi possível inferir que o Ag_3VO_4 foi obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, cuja variação do tempo de síntese não provocou mudanças à longo, médio e curto alcance. O Ag_3VO_4 foi sintetizado na forma monofásica e sem a detecção de impurezas. Considerando os cálculos teóricos, o material apresenta distorções nos poliedros de coordenação, o que resulta em diferentes distâncias de ligação química entre os átomos em mesmo poliedro de coordenação (Ag_S , Ag_P e V). A irradiação das amostras de Ag_3VO_4 promoveram a produção de nanocompósito formado por nanoobjetos de prata metálica e de semicondutor do tipo-n, o AgVO_3 , assim como conservou majoritariamente o Ag_3VO_4 . Os resultados não demonstraram mudanças significativas à longo, médio e curto alcance entre as amostras. Cálculos teóricos apontam para distorções na rede, cujas distâncias de ligação química são distintas em mesmo poliedro de coordenação (AgO_5 , AgO_6 , AgO_7 e V).

Foi identificado nas amostras de Ag_3VO_4 e do compósito partículas que possuem tamanho de cerca de dezenas de nanômetros à centenas de nanômetros e tamanho de cristalito em torno de 60 nanômetros, cujo grau de aglomeração ou agregação e a forma destas é bastante elevado e majoritariamente irregular respectivamente. Além da heterogeneidade no tamanho, as partículas apresentaram sensibilidade à irradiação de feixe de elétrons, cujos possíveis resultados foram danos à amostra sob análise em microscópio eletrônico de transmissão e formação de prata metálica na superfície. Mecanismo de crescimento de partículas via *orientated attachment* foi observado.

Em relação à estrutura eletrônica, os valores de *band-gap* obtidos não mostraram dependência com o tempo de síntese do ortovanadato de prata. A presença de cauda de "Urbach" sinalizou a possibilidade de existência de defeitos na estrutura, absorção por portadores livres e outros motivos em todas as amostras. Os cálculos teóricos apontaram que o ortovanadato de prata e o metavanadato de prata possuem a banda de valência superior formada principalmente pelos átomos de Ag e O e a base da banda de condução formada principalmente pelos átomos de V e O, cujas ligações químicas entre Ag-O podem apresentar menor energia do que as ligações químicas entre os átomos de V e O. No metavanadato de prata, a contribuição dos átomos de prata na estrutura de banda eletrônica pode diferir ao variar o poliedro de coordenação que o contem, o que não ocorre no ortovanadato de prata. Ainda, é obtido que o tipo de transição eletrônica no ortovanadato de prata é indireto, enquanto que o metavanadato de prata apresenta transição eletrônica do tipo direta. Considerando a presença do metavanadato de prata, de nanoobjetos de prata e de ortovanadato de

prata no compósito, a estimativa de *band-gap* é impossibilitada.

Os espectros Raman não indicam influencia do tempo nos modos vibracionais das amostras do ortovanadato de prata. A irradiação por laser nas amostras de Ag_3VO_4 provocam mudança radical nos espectros Raman, de forma que estes não apresentam diferença significativa entre si após a irradiação. A literatura e os resultados de cálculos teóricos indicaram que o espectro Raman produzido pela irradiação de laser é relativo ao AgVO_3 , cujo fenômeno de ressonância plasmonica de superfície, originado da presença de nanoobjetos de prata, é responsável pela formação de tais espectro. Os espectros Raman indicam que a força de ligação química entre os átomos de V e O são maiores do que entre os átomos de Ag e O.

No ortovanadato de prata, as cargas presentes nos átomos de Ag (cátion) não apresentaram alterações nos diferentes poliedros de coordenação presentes, assim como as cargas nos átomos de O (ânion). O átomo de V (cátion) apresenta, em módulo, maior carga na estrutura. AgVO_3 apresentam pouca diferença de carga presentes nos cátions de Ag e V contidos na estrutura. Contudo, os ânions de oxigênio apresentam larga variação de carga (-0,780 à 1,260 em valores absolutos), o que é atribuído a variação de elementos químicos presentes na vizinhança. Em relação a natureza das ligações químicas, todas estas, em ambas as estruturas, foram classificadas como tipo intermediária, o que significa que as ligações químicas possuem caráter parcialmente covalente e iônico. Em ambas as estruturas, as ligações químicas entre os átomos de V e O possuem maior caráter covalente do que as ligações químicas entre os átomos de Ag e O. Foram detectadas interações químicas entre cátions de Ag de poliedros de coordenação distintos e entre cátions de Ag de poliedros de coordenação semelhantes no Ag_3VO_4 , enquanto que no AgVO_3 foram detectadas interações químicas inesperadas adicionais entre átomos de V e O, entre ânions de O e entre cátions de Ag de mesmo tipo de poliedro de coordenação. Todos os resultados teóricos e experimentais deste trabalho possuem boa convergência com dados da literatura.

Por fim, a avaliação ecotoxicológica indicou que, ao adicionar o dobro da concentração do valor de referência, cuja informação foi baseada na Resolução do CONAMA n° 357/05 para a prata; e inibir a presença de radiação subaquática, a adição do compósito no microcosmo possui interferência no crescimento das plantas aquáticas flutuantes *Ricciocarpus natans* considerando as especificidades do sistema estudado. Componentes bióticos adicionais podem compartilhar as espécies químicas presentes, o que pode diminuir ou atenuar os efeitos tóxicos nas plantas. A complexidade do sistema estudado é elevada e impossibilita a distinção dos possíveis mecanismos atuantes. Estudos futuros devem ser realizados para verificar o efeito deste material sob outras condições ambientais e os mecanismos que atuam para a toxicidade do compósito.

REFERENCIAS

ALBRECHT, T. A.; STERN, C. L.; POEPELMEIER, K. R. The Ag₂O-V₂O₅-HF((Aq)) System and Crystal Structure of Alpha-Ag₃VO₄. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 5, p. 1704–1708, 2007. ISSN 0020-1669.

AMEH, E. S. A Review of Basic Crystallography and X-Ray Diffraction Applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 105, n. 7, p. 3289–3302, 2019. ISSN 1433-3015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. *Standard Terminology Relating to Nanotechnology E2456-06(2012)*, West Conshohocken, PA, 2012.

AMORUSO, S.; BRUZZESE, R.; PAGANO, C.; WANG, X. Features of Plasma Plume Evolution and Material Removal Efficiency during Femtosecond Laser Ablation of Nickel in High Vacuum. *Applied Physics A*, v. 89, n. 4, p. 1017–1024, 2007. ISSN 1432-0630.

AMORUSO, S.; BRUZZESE, R.; SPINELLI, N.; VELOTTA, R.; VITIELLO, M.; WANG, X. Emission of Nanoparticles during Ultrashort Laser Irradiation of Silicon Targets. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 67, n. 3, p. 404, 2004. ISSN 0295-5075.

AMS, M.; LITTLE, D. J.; WITHFORD, M. J. Femtosecond-Laser-Induced Refractive Index Modifications for Photonic Device Processing. In: VAINOS, N. A. (Ed.). *Laser Growth and Processing of Photonic Devices*. 1a. ed. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2012, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 305–332. ISBN 978-1-84569-936-9.

ANDRES, J.; FERRER, M. M.; GRACIA, L.; BELTRAN, A.; LONGO, V. M.; CRUVINEL, G. H.; T., R. L.; LONGO, E. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of Ag Filaments on β -Ag₂MoO₄ Induced by Electron Irradiation. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 32, n. 6, p. 646–651, 2015. ISSN 1521-4117.

ANDRES, J.; GOUVEIA, A. F.; GRACIA, L.; LONGO, E.; FACCIN, G. M.; SILVA, E. Z. da; PEREIRA, D. H.; SAN-MIGUEL, M. A. Formation of Ag Nanoparticles under Electron Beam Irradiation: Atomistic Origins from First-Principles Calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 118, n. 9, p. e25551, 2018. ISSN 1097-461X.

ANDRES, J.; LONGO, E.; GOUVEIA, A. F.; GRACIA, L.; OLIVEIRA, M. C. In Situ Formation of Metal Nanoparticles through Electron Beam Irradiation: Modeling Real Materials from First-Principles Calculations. *Journal of Material Science & Engineering*, v. 7, n. 3, 2018. ISSN 21690022.

ANISIMOV, S. I.; KAPELIOVICH, B. L.; PERELMAN, T. L. Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, v. 66, p. 776–781, 1974. ISSN 0044-4510.

ANISIMOV, S. I.; LUK'YANCHUK, B. S. Selected Problems of Laser Ablation Theory. *Physics-Uspekhi*, v. 45, n. 3, p. 293, 2002. ISSN 1063-7869.

- ANOOP, K. K.; FITTIPALDI, R.; RUBANO, A.; WANG, X.; PAPARO, D.; VECCHIONE, A.; MARRUCCI, L.; BRUZZESE, R.; AMORUSO, S. Direct Femtosecond Laser Ablation of Copper with an Optical Vortex Beam. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 11, p. 113102, 2014. ISSN 0021-8979.
- ANOOP, K. K.; RUBANO, A.; FITTIPALDI, R.; WANG, X.; PAPARO, D.; VECCHIONE, A.; MARRUCCI, L.; BRUZZESE, R.; AMORUSO, S. Femtosecond Laser Surface Structuring of Silicon Using Optical Vortex Beams Generated by a Q-Plate. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 24, p. 241604, 2014. ISSN 0003-6951.
- APRÀ, E.; STEFANOVICH, E.; DOVESI, R.; ROETTI, C. An Ab Initio Hartree—Fock Study of Silver Chloride. *Chemical Physics Letters*, v. 186, n. 4, p. 329–335, 1991. ISSN 0009-2614.
- AROF, A. K.; RADHAKRISHNA, S. Electrical Properties of Silver Vanadate Electrochemical Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 200, n. 1, p. 129–134, 1993. ISSN 0925-8388.
- ARTAL, M. C.; HOLTZ, R. D.; KUMMROW, F.; ALVES, O. L.; UMBUZEIRO, G. d. A. The Role of Silver and Vanadium Release in the Toxicity of Silver Vanadate Nanowires toward *Daphnia Similis*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 32, n. 4, p. 908–912, 2013. ISSN 1552-8618.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6a. ed. Stamford: CL Engineering, 2010. ISBN 978-0-495-29602-7.
- ASSIS, M.; CORDONCILLO, E.; TORRES-MENDIETA, R.; BELTRÁN-MIR, H.; MÍNGUEZ-VEGA, G.; OLIVEIRA, R.; LEITE, E. R.; FOGGI, C. C.; VERGANI, C. E.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Towards the Scale-up of the Formation of Nanoparticles on α -Ag₂WO₄ with Bactericidal Properties by Femtosecond Laser Irradiation. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1884, 2018. ISSN 2045-2322.
- ASSIS, M.; MACEDO, N. G.; MACHADO, T. R.; FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; CORDONCILLO, E.; TORRES-MENDIETA, R.; BELTRÁN-MIR, H.; MÍNGUEZ-VEGA, G.; LEITE, E. R.; SAMBRANO, J. R.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Laser/Electron Irradiation on Indium Phosphide (InP) Semiconductor: Promising Pathways to In Situ Formation of Indium Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 35, n. 11, p. 1800237, 2018. ISSN 1521-4117.
- ASSIS, M.; ROBELDO, T.; FOGGI, C. C.; KUBO, A. M.; MÍNGUEZ-VEGA, G.; CORDONCILLO, E.; BELTRAN-MIR, H.; TORRES-MENDIETA, R.; ANDRÉS, J.; OLIVA, M.; VERGANI, C. E.; BARBUGLI, P. A.; CAMARGO, E. R.; BORRA, R. C.; LONGO, E. Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 9927, 2019. ISSN 2045-2322.
- ASSUNÇÃO, E. .; WILLIAMS, S. Comparison of Continuous Wave and Pulsed Wave Laser Welding Effects. *Optics and Lasers in Engineering*, v. 51, n. 6, p. 674–680, 2013. ISSN 0143-8166.
- AZIZ, S. B.; MAMAND, S. M.; SAED, S. R.; ABDULLAH, R. M.; HUSSEIN, S. A. New Method for the Development of Plasmonic Metal-Semiconductor Interface Layer: Polymer Composites with Reduced Energy Band Gap. *Journal of Nanomaterials*, v. 2017, p. e8140693, 2017. ISSN 1687-4110.

BACCARO, A. L. B. .; GUTZ, I. G. R. Fotoeletro Catálise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação à Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. ISSN 0100-4042.

BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. 1. ed. Oxford England : New York: Clarendon Press, 1994. ISBN 978-0-19-855865-1.

BAHFENNE, S.; RINTOUL, L.; FROST, R. L. Single-Crystal Raman Spectroscopy of Natural Leiteite (ZnAs₂O₄) and Comparison with the Synthesised Mineral. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, n. 4, p. 659–666, 2011. ISSN 1097-4555.

BARROS, R. *Tecnologias Para Neutralizar o Coronavírus*. 2020. Acesso em: 2022-06-12. Disponível em: <<http://cdmf.org.br/2020/09/08/tecnologias-para-neutralizar-o-coronavirus/>>.

BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BEER, C.; FOLDBJERG, R.; HAYASHI, Y.; SUTHERLAND, D. S.; AUTRUP, H. Toxicity of Silver Nanoparticles—Nanoparticle or Silver Ion? *Toxicology Letters*, v. 208, n. 3, p. 286–292, 2012. ISSN 0378-4274.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. First-Principles Study on Polymorphs of AgVO₃: Assessing to Structural Stabilities and Pressure-Induced Transitions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 49, p. 27624–27642, 2017. ISSN 1932-7447.

BELVER, C.; ADÁN, C.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Photocatalytic Behavior of Silver Vanadates: Microemulsion Synthesis and Post-Reaction Characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 24–31, 2013. ISSN 1385-8947.

BERE, T. .; TUNDISI, J. G. Applicability of the Pampean Diatom Index (PDI) to Streams around São Carlos-SP, Brazil. *Ecological Indicators*, v. 13, n. 1, p. 342–346, 2012. ISSN 1470-160X.

BERE, T.; TUNDISI, J. Influence of Ionic Strength and Conductivity on Benthic Diatom Communities in a Tropical River (Monjolinho), Sao Carlos-SP, Brazil. *Hydrobiologia*, v. 661, p. 261–276, 2011.

BIANCHINI, I.; CUNHA-SANTINO, M. B.; MILAN, J. A. M.; RODRIGUES, C. J.; DIAS, J. H. P. Growth of *Hydrilla Verticillata* (L.f.) Royle under Controlled Conditions. *Hydrobiologia*, v. 644, n. 1, p. 301–312, 2010. ISSN 1573-5117.

BIEGELSEN, D. K.; ROZGONYI, G. A.; SHANK, C. V. (Ed.). *Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing 1984*. Pittsburgh: Cambridge University Press, 1985. v. 35. ISBN 978-0-931837-00-5.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Endocrine Disrupters in the Environment: Part 1 - Effects and Consequences. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007. ISSN 0100-4042.

BIOLO, S. .; RODRIGUES, L. Structure of the periphytic algae associated with a floating macrophyte in an open lake on the upper Paraná river floodplain, Brazil. *Acta Scientiarum Biological Sciences*, v. 35, n. 4, p. 513–519, 2013. ISSN 1807-863X.

BONE, A. J.; COLMAN, B. P.; GONDIKAS, A. P.; NEWTON, K. M.; HARROLD, K. H.; CORY, R. M.; UNRINE, J. M.; KLAINE, S. J.; MATSON, C. W.; GIULIO, R. T. D. Biotic and Abiotic Interactions in Aquatic Microcosms Determine Fate and Toxicity of Ag Nanoparticles: Part 2—Toxicity and Ag Speciation. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 13, p. 6925–6933, 2012. ISSN 0013-936X.

BORA, T.; ZOEPFL, D.; DUTTA, J. Importance of Plasmonic Heating on Visible Light Driven Photocatalysis of Gold Nanoparticle Decorated Zinc Oxide Nanorods. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 26913, 2016. ISSN 2045-2322.

BORETTI, A.; ROSA, L. Reassessing the Projections of the World Water Development Report. *npj Clean Water*, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2019. ISSN 2059-7037.

BORN, M.; WOLF, E.; MAX, B. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 7a. ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 1999. ISBN 978-0-521-64222-4.

BOTELHO, G.; SCZANCOSKI, J. C.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃PO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 2015. ISSN 1932-7447.

BOTELHO, G. L. G. T. *Efeito de Diferentes Solventes Nas Propriedades Fotoluminescentes Do CaMoO₄*. 2013. Tese (de Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

BOUDET, L. C.; ESCALANTE, A.; HAEFTEN, G. V.; MORENO, V. .; GERPE, M. Assessment of Heavy Metal Accumulation in Two Aquatic Macrophytes: A Field Study. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 6, n. 1, 2011. ISSN 2317-9643.

BRAGA, D.; GREPIONI, F.; NOVOA, J. J. Inter-anion O—H—...O— hydrogen bond like interactions: the breakdown of the strength—length analogy. *Chemical Communications*, n. 18, p. 1959–1960, jan. 1998. ISSN 1364-548X. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1998/cc/a804392b>>.

BREDOW, T.; JUG, K.; EVARESTOV, R. A. Electronic and Magnetic Structure of ScMnO₃. *Physica Status Solidi b*, v. 243, n. 2, p. R10–R12, 2006. ISSN 1521-3951.

BRITTON, H. T. S. .; ROBINSON, R. A. CCCI.—Physicochemical Studies of Complex Acids. Part IV. The Vanadates of Silver. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, n. 0, p. 2328–2343, 1930. ISSN 0368-1769.

BURY, N. R.; WOOD, C. M. Mechanism of branchial apical silver uptake by rainbow trout is via the proton-coupled Na(+) channel. *The American Journal of Physiology*, v. 277, n. 5, p. R1385–1391, 1999. ISSN 0002-9513.

CALLISTER JR, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7a. ed. [S.I.]: Wiley, 2006. ISBN 978-0-471-73696-7.

CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2008. ISBN 978-85-216-1595-8.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction, Eighth Edition*. 8a. ed. [S.l.]: Wiley & Sons, 2010. ISBN 978-0-470-41997-7.

CANTLEY, L. C.; JOSEPHSON, L.; WARNER, R.; YANAGISAWA, M.; LECHENE, C.; GUIDOTTI, G. Vanadate Is a Potent (Na,K)-ATPase Inhibitor Found in ATP Derived from Muscle. *The Journal of Biological Chemistry*, v. 252, n. 21, p. 7421–7423, 1977. ISSN 0021-9258.

CAO, G.; WANG, Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. 1a. ed. London: Imperial College Press, 2004.

CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A Review on Antioxidants, Prooxidants and Related Controversy: Natural and Synthetic Compounds, Screening and Analysis Methodologies and Future Perspectives. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, v. 51, p. 15–25, 2013. ISSN 1873-6351.

CARPITA, N. C.; GIBEAUT, D. M. Structural Models of Primary Cell Walls in Flowering Plants: Consistency of Molecular Structure with the Physical Properties of the Walls during Growth. *The Plant Journal: For Cell and Molecular Biology*, v. 3, n. 1, p. 1–30, 1993. ISSN 0960-7412.

CASTRO, D. T.; VALENTE, M. L. C.; AGNELLI, J. A.; SILVA, C. H. L. da; WATANABE, E.; SIQUEIRA, R. L.; ALVES, O.; HOLTZ, R. D. In Vitro Study of the Antibacterial Properties and Impact Strength of Dental Acrylic Resins Modified with a Nanomaterial. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 115, n. 2, p. 238–246, 2015.

CASTRO, D. T.; VALENTE, M. L. C.; SILVA, C. H. L. da; WATANABE, E.; SIQUEIRA, R. L.; SCHIAVON, M. A.; ALVES, O. L.; REIS, A. C. dos. Evaluation of Antibiofilm and Mechanical Properties of New Nanocomposites Based on Acrylic Resins and Silver Vanadate Nanoparticles. *Archives of Oral Biology*, v. 67, p. 46–53, 2016. ISSN 0003-9969.

CASTELLÓNPLAZA. *Empresas textiles de Brasil comercializan prendas con las nanopartículas anticovid testadas en la UJI*. 2020. Acesso em: 12-06-2022. Disponível em: <<http://cdmf.org.br/2020/10/19/empresas-textiles-de-brasil-comercializan-prendas-con-las-nanoparticulas-anticovid-testadas-en-la-uji/>>.

CCET. *Pesquisadores de Universidade Desenvolvem Roupas à Prova de Coronavírus*. 2020. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<https://www.ccet.ufscar.br/pt-br/noticias/pesquisadores-de-universidade-desenvolvem-roupa-a-prova-de-coronavirus-1>>.

CDMF. *Pesquisadores Da UFSCar Criam Tecido Com Propriedades Antivirais*. 2020. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<http://cdmf.org.br/2020/12/03/pesquisadores-da-ufscar-criam-tecido-com-propriedades-antivirais/#:~:text=Pesquisadores%20da%20Universidade%20Federal%20de,agente%20causador%20da%20Covid%2D19>>.

CHAMBERS, P. A.; LACOUL, P.; MURPHY, K. J.; THOMAZ, S. M. Global Diversity of Aquatic Macrophytes in Freshwater. *Hydrobiologia*, v. 595, n. 1, p. 9–26, 2008. ISSN 1573-5117.

CHANDRAMOHAN, S.; KANJILAL, A.; TRIPATHI, J. K.; SARANGI, S. N.; SATHYAMOORTHY, R.; SOM, T. Structural and Optical Properties of Mn-Doped CdS

Thin Films Prepared by Ion Implantation. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 12, p. 123507, 2009. ISSN 0021-8979.

CHAUDHURI, R. G. .; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2012. ISSN 0009-2665.

CHEMELEWSKI, W. D.; MABAYOJE, O.; MULLINS, C. B. SILAR Growth of Ag₃VO₄ and Characterization for Photoelectrochemical Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 48, p. 26803–26808, 2015. ISSN 1932-7447.

CHEN, M.; WU, B.; YANG, J.; ZHENG, N. Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals. *Advanced materials (Weinheim)*, v. 24, n. 7, p. 862–879, 2012. ISSN 0935-9648.

CHEN, Y.; LAI, Z.; ZHANG, X.; FAN, Z.; HE, Q.; TAN, C.; ZHANG, H. Phase Engineering of Nanomaterials. *Nature Reviews Chemistry*, v. 4, n. 5, p. 243–256, 2020. ISSN 2397-3358.

CHEN, Y.; WEI, Y.; CHANG, P.; YE, L. Morphology-controlled synthesis of monodisperse silver spheres via a solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 17, p. 5381–5387, 2011. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811003719>>.

CHEN, Z.; DEUTSCH, T. G.; DINH, H. N.; DOMEN, K.; EMERY, K.; FORMAN, A. J.; GAILLARD, N.; GARLAND, R.; HESKE, C.; JARAMILLO, T. F.; KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A.; MILLER, E.; TAKANABE, K.; TURNER, J. UV-Vis Spectroscopy. In: CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. (Ed.). *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. New York: Springer, 2013, (SpringerBriefs in Energy). p. 49–62. ISBN 978-1-4614-8298-7.

CHENG, Y.; YIN, L.; LIN, S.; WIESNER, M.; BERNHARDT, E.; LIU, J. Toxicity Reduction of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles by Sunlight. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 11, p. 4425–4432, 2011. ISSN 1932-7447.

CHERNOUSOVA, S.; EPPLÉ, M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 6, p. 1636–1653, 2013. ISSN 1521-3773.

CHOI, O.; CLEVINGER, T. E.; DENG, B.; SURAMPALLI, R. Y.; ROSS, L.; HU, Z. Role of Sulfide and Ligand Strength in Controlling Nanosilver Toxicity. *Water Research*, v. 43, n. 7, p. 1879–1886, 2009. ISSN 0043-1354.

CHOI, Y.; KIM, H.-A.; KIM, K.-W.; LEE, B.-T. Comparative Toxicity of Silver Nanoparticles and Silver Ions to Escherichia Coli. *Journal of Environmental Sciences*, v. 66, p. 50–60, 2018. ISSN 1001-0742.

CICERELLI, R. E. *Estudo da ocorrência de cianobactérias no reservatório de Nova Avanhandava-SP por meio da inferência do pigmento ficocianina*. 2013. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013, 2013. Acesso em: 2022-12-31. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/108618>>.

CLOET, V.; RAW, A.; POEPELMEIER, K. R.; TRIMARCHI, G.; PENG, H.; IM, J.; FREEMAN, A.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; ZAKUTAYEV, A.; NDIONE, P. F.; GINLEY, D. S.; PERKINS, J. D. Structural, Optical, and Transport Properties of α - and β -Ag₃VO₄. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 17, p. 3346–3354, 2012. ISSN 0897-4756.

CLOET, V.; RAW, A.; POEPELMEIER, K. R.; TRIMARCHI, G.; PENG, H.; IM, J.; FREEMAN, A.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; ZAKUTAYEV, A.; NDIONE, P. F.; GINLEY, D. S.; PERKINS, J. D. Structural, Optical, and Transport Properties of α - and β -Ag₃VO₄. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 17, p. 3346–3354, set. 2012. ISSN 0897-4756. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm301119c>>.

COLLIN, B.; TSYUSKO, O. V.; STARNES, D. L.; UNRINE, J. M. Effect of Natural Organic Matter on Dissolution and Toxicity of Sulfidized Silver Nanoparticles to *Caenorhabditis Elegans*. *Environmental Science: Nano*, v. 3, n. 4, p. 728–736, 2016. ISSN 2051-8161.

DALRYMPLE, O. K.; STEFANAKOS, E.; TROTZ, M. A.; GOSWAMI, D. Y. A Review of the Mechanisms and Modeling of Photocatalytic Disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 1, p. 27–38, 2010. ISSN 0926-3373.

DEAN, J. R. . 2.08 - Microwave Extraction. In: PAWLISZYN, J. (Ed.). *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. Oxford: Academic Press, 2012. p. 135–149. ISBN 978-0-12-381374-9.

DEEPAK, F. L.; MAYORAL, A.; ARENAL, R. *Advanced Transmission Electron Microscopy: Applications to Nanomaterials*. 1a. ed. [S.l.]: Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-15176-2.

DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 11, p. 1549–1558, 1998. ISSN 0013-936X.

DEVI, G. P.; AHMED, K. B. A.; VARSHA, M. K. N. S.; SHRIJHA, B. S.; LAL, K. K. S.; ANBAZHAGAN, V.; THIAGARAJAN, R. Sulfidation of Silver Nanoparticle Reduces Its Toxicity in Zebrafish. *Aquatic Toxicology*, v. 158, p. 149–156, 2015. ISSN 0166-445X.

DING, M. .; CHEN, D. Lanthanide Ions Doped Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Surface Engineering, and Application in Drug Delivery. In: HOLBAN, A. M.; GRUMEZESCU, A. M. (Ed.). *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting*. [S.l.]: William Andrew Publishing, 2016. p. 227–260. ISBN 978-0-323-47347-7.

DINNEBIER, R. E.; KOWALEVSKY, A.; REICHERT, H.; JANSEN, M. Polymorphism of Ag₃VO₄. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 222, n. 8, p. 420–426, 2007. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.2007.222.8.420/html>>.

DOBIAS, J.; BERNIER-LATMANI, R. Silver Release from Silver Nanoparticles in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 9, p. 4140–4146, 2013. ISSN 0013-936X.

DONG, Z.; LE, X.; LI, X.; ZHANG, W.; DONG, C.; MA, J. Silver Nanoparticles Immobilized on Fibrous Nano-Silica as Highly Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Reduction of 4-Nitrophenol and 2-Nitroaniline. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 158–159, p. 129–135, 2014. ISSN 09263373.

DOOLETTE, C. L.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; NAVARRO, D. A. Bioavailability of Silver and Silver Sulfide Nanoparticles to Lettuce (*Lactuca Sativa*): Effect of Agricultural Amendments on Plant Uptake. *Journal of Hazardous Materials*, v. 300, p. 788–795, 2015. ISSN 0304-3894.

DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 8, n. 4, p. e1360, 2018. ISSN 1759-0884.

DOW, J. D. .; REDFIELD, D. Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge. *Physical Review B*, v. 1, n. 8, p. 3358–3371, 1970.

DOWNER, M. C.; SHANK, C. V. Ultrafast Heating of Silicon on Sapphire by Femtosecond Optical Pulses. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 7, p. 761–764, 1986.

DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. Green Chemistry for Nanoparticle Synthesis. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 16, p. 5778–5792, 2015. ISSN 0306-0012, 1460-4744.

ECKHARDT, S.; BRUNETTO, P. S.; GAGNON, J.; PRIEBE, M.; GIESE, B.; FROMM, K. M. Nanobio Silver: Its Interactions with Peptides and Bacteria, and Its Uses in Medicine. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 7, p. 4708–4754, 2013. ISSN 0009-2665.

EMAM, H. E.; AHMED, H. B.; GOMAA, E.; HELAL, M. H.; ABDELHAMEED, R. M. Doping of Silver Vanadate and Silver Tungstate Nanoparticles for Enhancement the Photocatalytic Activity of MIL-125-NH₂ in Dye Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 383, p. 111986, 2019. ISSN 1010-6030.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Meteorologia*, 2021. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/laboratorio-de-meteorologia>>.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006. ISSN 1460-4744.

FABBRO, M. T.; GRACIA, L.; SILVA, G. S.; SANTOS, L. P. S.; ANDRÉS, J.; CORDONCILLO, E.; LONGO, E. Understanding the Formation and Growth of Ag Nanoparticles on Silver Chromate Induced by Electron Irradiation in Electron Microscope: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 239, p. 220–227, 2016. ISSN 0022-4596.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Metodologias de Síntese Em Fase Líquida Para a Obtenção de Nanomateriais Inorgânicos à Base de Terras Raras. *Química Nova*, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

FOGGI, C. C.; OLIVEIRA, R. C.; ASSIS, M.; FABBRO, M. T.; MASTELARO, V. R.; VERGANI, C. E.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; MACHADO, A. L. Unveiling the Role of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals to the Improvement of Antibacterial Activity. *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, v. 111, p. 110765, 2020. ISSN 1873-0191.

- FROMM, K. M. Give Silver a Shine. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 2, p. 178–178, 2011. ISSN 1755-4349.
- FROST, R. L.; ERICKSON, K. L.; WEIER, M. L.; CARMODY, O. Raman and Infrared Spectroscopy of Selected Vanadates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 5, p. 829–834, 2005. ISSN 1386-1425.
- FROST, R. L.; PALMER, S. J.; ČEJKA, J.; SEJKORA, J.; P., J.; B., S. ; K., E. C. A Raman Spectroscopic Study of the Different Vanadate Groups in Solid-State Compounds— Model Case: Mineral Phases Vésigniéite [BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂] and Volborthite [Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O]. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, n. 8, p. 1701–1710, 2011. ISSN 1097-4555.
- FULTZ, B.; HOWE, J. M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 3a. ed. Berlin and New York: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-73885-5.
- GAMALY, E. G. *Femtosecond Laser-Matter Interaction: Theory, Experiments and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2011. ISBN 978-981-4267-80-9.
- GAO, L.; LI, Z.; LIU, J. Facile Synthesis of Ag₃VO₄/β-AgVO₃ Nanowires with Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, v. 7, n. 44, p. 27515–27521, 2017. ISSN 2046-2069.
- GARDEA-TORRESDEY, J. L.; RICO, C. M.; WHITE, J. C. Trophic Transfer, Transformation, and Impact of Engineered Nanomaterials in Terrestrial Environments. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 5, p. 2526–2540, 2014. ISSN 1520-5851.
- GATTI, C. Chemical bonding in crystals: new directions. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 220, n. 5-6, p. 399–457, maio 2005. ISSN 2196-7105. Publisher: De Gruyter (O). Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.399.65073/html>>.
- GATTI, C.; CASASSA, S. *TOPOND14 User's Manual*. Milano: CNR-ISTM of Milano, 2013.
- GAWANDE, M. B.; SHELKE, S. N.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, 2014. ISSN 0001-4842.
- GEISLER-LEE, J.; BROOKS, M.; GERFEN, J. R.; WANG, Q.; FOTIS, C.; SPARER, A.; MA, X.; BERG, R. H.; GEISLER, M. Reproductive Toxicity and Life History Study of Silver Nanoparticle Effect, Uptake and Transport in Arabidopsis Thaliana. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, v. 4, n. 2, p. 301–318, 2014. ISSN 2079-4991.
- GEISLER-LEE, J.; WANG, Q.; YAO, Y.; ZHANG, W.; GEISLER, M.; LI, K.; HUANG, Y.; CHEN, Y.; KOLMAKOV, A.; MA, X. Phytotoxicity, Accumulation and Transport of Silver Nanoparticles by Arabidopsis Thaliana. *Nanotoxicology*, v. 7, n. 3, p. 323–337, 2013. ISSN 1743-5404.
- GEORGE, S.; LIN, S.; JI, Z.; THOMAS, C. R.; LI, L.; MECKLENBURG, M.; MENG, H.; WANG, X.; ZHANG, H.; XIA, T.; HOHMAN, J. N.; LIN, S.; ZINK, J. I.; WEISS, P. S.; NEL, A. E. Surface Defects on Plate-Shaped Silver Nanoparticles Contribute to Its Hazard Potential in a Fish Gill Cell Line and Zebrafish Embryos. *ACS Nano*, v. 6, n. 5, p. 3745–3759, 2012. ISSN 1936-0851.

GERDOL, R.; BRAGAZZA, L.; MARCHESINI, R.; ALBER, R.; BONETTI, L.; LORENZONI, G.; ACHILLI, M.; BUFFONI, A.; MARCO, N. D.; FRANCHI, M.; PISON, S.; GIAQUINTA, S.; PALMIERI, F.; SPEZZANO, P. Monitoring of Heavy Metal Deposition in Northern Italy by Moss Analysis. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, v. 108, n. 2, p. 201–208, 2000. ISSN 0269-7491.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 11, p. 4797–4862, 2007. ISSN 0009-2665.

GIMENES, L. L. S.; FRESCHI, G. P. G.; JÚNIOR, I. B.; SANTINO, M. B. da C. Growth of the Aquatic Macrophyte *Ricciocarpos Natans* (L.) Corda in Different Temperatures and in Distinct Concentrations of Aluminum and Manganese. *Aquatic Toxicology*, v. 224, p. 105484, 2020. ISSN 1879-1514.

GLEZER, E. N.; SIEGAL, Y.; HUANG, L. .; MAZUR, M. Behavior of Chi (2) during a Laser-Induced Phase Transition in GaAs. *Physical Review. B, Condensed Matter*, v. 51, n. 15, p. 9589–9596, 1995. ISSN 0163-1829.

GLIGA, A. R.; SKOGLUND, S.; WALLINDER, I. O.; FADEEL, B.; KARLSSON, H. L. Size-Dependent Cytotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Lung Cells: The Role of Cellular Uptake, Agglomeration and Ag Release. *Particle and Fibre Toxicology*, v. 11, n. 1, p. 11, 2014. ISSN 1743-8977.

GLOVER, C. N.; WOOD, C. M. Accumulation and Elimination of Silver in *Daphnia Magna* and the Effect of Natural Organic Matter. *Aquatic Toxicology*, v. 73, n. 4, p. 406–417, 2005. ISSN 0166-445X.

GOGOTSI, Y. *Nanomaterials Handbook*. 1a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2006. ISBN 978-0-8247-0569-5.

GOMES, M. P.; BRITO, J. C. M. de; BICALHO, E. M.; SILVA, J. G.; GOMIDES, M. de F.; GARCIA, Q. S.; FIGUEREDO, C. C. Ciprofloxacin vs. temperature: Antibiotic toxicity in the free-floating liverwort *Ricciocarpus natans* from a climate change perspective. *Chemosphere*, v. 202, p. 410–419, jul. 2018. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518304569>>.

GOUVEIA, A. F.; GRACIA, L.; LONGO, E.; SAN-MIGUEL, M. A.; ANDRÉS, J. Modulating the Properties of Multifunctional Semiconductors by Means of Morphology: Theory Meets Experiments. *Computational materials science*, v. 188, p. 110217, 2021. ISSN 0927-0256.

GRAVES, J. S. .; ALLEN, R. E. Response of GaAs to Fast Intense Laser Pulses. *Physical Review B*, v. 58, n. 20, p. 13627–13633, 1998.

GRIMME, S. Seemingly Simple Stereoelectronic Effects in Alkane Isomers and the Implications for Kohn–Sham Density Functional Theory. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, n. 27, p. 4460–4464, 2006. ISSN 1521-3773. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200600448>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200600448>>.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94

Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. ISSN 0021-9606.

GUPTA, S. K.; SINGH, P.; KUMAR, R.; KUMAR, S. Gamma Radiation Induced Modifications on Physicochemical Properties of Makrofol (KG and N) Polycarbonate. *Advances in Polymer Technology*, v. 34, n. 4, 2015. ISSN 1098-2329.

HA, M.; KIM, J.-H.; YOU, M.; LI, Q.; FAN, C.; NAM, J.-M. Multicomponent Plasmonic Nanoparticles: From Heterostructured Nanoparticles to Colloidal Composite Nanostructures. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 24, p. 12208–12278, 2019. ISSN 0009-2665.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, v. 4, p. 9, 2001.

HANKIN, S. M. .; CABALLERO, N. E. D. *Regulação Da Nanotecnologia No Brasil e Na União Europeia. Diálogos Setoriais União Europeia – Brasil*. Brasília, 2014. 37 p.

HANSEN, P. L.; WAGNER, J. B.; HELVEG, S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H. Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, v. 295, n. 5562, p. 2053–2055, 2002. ISSN 0036-8075.

HE, D.; JONES, A. M.; GARG, S.; PHAM, A. N.; WAITE, T. D. Silver Nanoparticle-Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a Charging-Discharging Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 13, p. 5461–5468, 2011. ISSN 1932-7447.

HE, S.; ZHANG, W.; LIU, L.; HUANG, Y.; HE, J.; XIE, W.; WU, P.; DU, C. Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method. *Analytical Methods*, v. 6, n. 12, p. 4402–4407, maio 2014. ISSN 1759-9679. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ay/c4ay00068d>>.

HEINLEIN, M.; EPEL, B. L. Macromolecular Transport and Signaling Through Plasmodesmata. In: *International Review of Cytology*. [S.l.]: Academic Press, 2004. v. 235, p. 93–164.

HOANG, N. N.; PHAM, D. H. Y.; NGUYEN, T. N. Strain-Dependent Structure and Raman Behaviours in the Heavy-Ion Irradiated Manganite at Extreme Low Dose. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 19204, 2019. ISSN 2045-2322.

HOBZA, P.; ŠPONER, J.; RESCHEL, T. Density functional theory and molecular clusters. *Journal of Computational Chemistry*, v. 16, n. 11, p. 1315–1325, 1995. ISSN 1096-987X. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.540161102>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540161102>>.

HOFFMANN, R.; SCHLEYER, P. v. R.; III, H. F. S. Predicting Molecules—More Realism, Please! *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, n. 38, p. 7164–7167, 2008. ISSN 1521-3773. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200801206>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200801206>>.

- HORIKOSHI, S. ; SERPONE, N. Introduction to Nanoparticles. In: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. 1a. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 1–24. ISBN 978-3-527-64812-2.
- HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis Fundamentals and Applications*. 1a. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- HOSOKAWA, M.; NAITO, M.; NOGI, K.; YOKOYAMA, T. (Ed.). *Nanoparticle Technology Handbook*. 2a. ed. [S.I.]: Elsevier, 2007.
- HSIAO, I.-L.; HSIEH, Y.-K.; WANG, C.-F.; CHEN, I.-C.; HUANG, Y.-J. Trojan-Horse Mechanism in the Cellular Uptake of Silver Nanoparticles Verified by Direct Intra- and Extracellular Silver Speciation Analysis. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 6, p. 3813–3821, 2015. ISSN 0013-936X.
- HU, X.; HU, C. Preparation and Visible-Light Photocatalytic Activity of Ag₃VO₄ Powders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 2, p. 725–732, 2007. ISSN 0022-4596.
- HUANG, C.-M.; PAN, G.-T.; LI, Y.-C. M.; LI, M.-H.; YANG, T. C. K. Crystalline Phases and Photocatalytic Activities of Hydrothermal Synthesis Ag₃VO₄ and Ag₄V₂O₇ under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis A: General*, v. 358, n. 2, p. 164–172, 2009. ISSN 0926-860X.
- HUNSPERGER, R. *Integrated Optics: Theory and Technology*. 16a. ed. New York: Springer-Verlag, 2009. ISBN 978-0-387-89774-5.
- HÖFLICH, K.; JURCZYK, J.; ZHANG, Y.; SANTOS, M. V. Puydinger dos; GÖTZ, M.; GUERRA-NUÑEZ, C.; BEST, J. P.; KAPUSTA, C.; UTKE, I. Direct Electron Beam Writing of Silver-Based Nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 28, p. 24071–24077, 2017. ISSN 1944-8244.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 4: Nanostructured Materials - ISO/TS 80004-4:2011(En)*, Geneva, Switzerland, 2011.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-Objects - ISO/TS 80004-2:2015*, Geneva, Switzerland, 2015.
- IRAVANI, S.; KORBKANDI, H.; MIRMOHAMMADI, S.; ZOLFAGHARI, B. Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, v. 9, n. 6, p. 385–406, 2014. ISSN 1735-5362.
- IVASK, A.; ELBADAWY, A.; KAWETEERAWAT, C.; BOREN, D.; FISCHER, H.; JI, Z.; CHANG, C. H.; LIU, R.; TOLAYMAT, T.; TELESKA, D.; ZINK, J. I.; COHEN, Y.; HOLDEN, P. A.; GODWIN, H. A. Toxicity Mechanisms in Escherichia Coli Vary for Silver Nanoparticles and Differ from Ionic Silver. *ACS Nano*, v. 8, n. 1, p. 374–386, 2014. ISSN 1936-0851.
- IVASK, A.; JUGANSON, K.; BONDARENKO, O.; MORTIMER, M.; ARUOJA, V.; KASEMETS, K.; BLINOVA, I.; HEINLAAN, M.; SLAVEYKOVA, V.; KAHRU, A. Mechanisms of Toxic Action of Ag, ZnO and CuO Nanoparticles to Selected Ecotoxicological Test Organisms and Mammalian Cells in Vitro: A Comparative Review. *Nanotoxicology*, v. 8, Suppl 1, p. 57–71, 2014. ISSN 1743-5404.

JACKSON, B. P.; PACE, H. E.; LANZIROTTI, A.; SMITH, R.; RANVILLE, J. F. Synchrotron X-ray 2D and 3D Elemental Imaging of CdSe/ZnS Quantum Dot Nanoparticles in *Daphnia Magna*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 394, n. 3, p. 911–917, 2009. ISSN 1618-2650.

JIANG, L.; TSAI, H.-L. Repeatable Nanostructures in Dielectrics by Femtosecond Laser Pulse Trains. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 15, p. 151, 2005. ISSN 0003-6951.

JIANG, L.; TSAI, H.-L. Energy Transport and Nanostructuring of Dielectrics by Femtosecond Laser Pulse Trains. *Journal of Heat Transfer*, v. 128, n. 9, p. 926–933, 2006. ISSN 0022-1481.

JIANG, L.; WANG, A.-D.; LI, B.; CUI, T.-H.; LU, Y.-F. Electrons Dynamics Control by Shaping Femtosecond Laser Pulses in Micro/Nanofabrication: Modeling, Method, Measurement and Application. *Light: Science & Applications*, v. 7, n. 2, p. 17134–17134, 2018. ISSN 2047-7538.

JU, P.; FAN, H.; ZHANG, B.; SHANG, K.; LIU, T.; AI, S.; ZHANG, D. Enhanced Photocatalytic Activity of β -AgVO₃ Nanowires Loaded with Ag Nanoparticles under Visible Light Irradiation. *Separation and Purification Technology*, v. 109, p. 107–110, 2013. ISSN 1383-5866.

KHARLAMOVA, M. V. Raman Spectroscopy Study of the Doping Effect of the Encapsulated Iron, Cobalt, and Nickel Bromides on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Spectroscopy*, v. 2015, p. e653848, 2015. ISSN 2314-4920.

KIANTAZH, F. .; HABIBI-YANGJEH, A. Ag₃VO₄/ZnO Nanocomposites with an n– n Heterojunction as Novel Visible-Light-Driven Photocatalysts with Highly Enhanced Activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 39, p. 671–679, 2015. ISSN 1369-8001.

KIANTAZH, F.; HABIBI-YANGJEH, A. Ultrasonic-Assisted One-Pot Preparation of ZnO/Ag₃VO₄ Nanocomposites for Efficiently Degradation of Organic Pollutants under Visible-Light Irradiation. *Solid State Sciences*, v. 49, p. 68–77, 2015. ISSN 1293-2558.

KIM, J.; KIM, S.; LEE, S. Differentiation of the Toxicities of Silver Nanoparticles and Silver Ions to the Japanese Medaka (*Oryzias Latipes*) and the Cladoceran *Daphnia Magna*. *Nanotoxicology*, v. 5, n. 2, p. 208–214, 2011. ISSN 1743-5404.

KIM, Y.; PLATT, U.; GU, M. B. .; IWAHASHI, H. (Ed.). *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*. 1a. ed. London: Springer, 2009. ISBN 978-1-4020-9673-0.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2a. ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. ISBN 978-0-471-47860-7.

KITAJIMA, M. Defects in Crystals Studied by Raman Scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 22, n. 4, p. 275–349, 1997. ISSN 1040-8436.

KITCHEN, H. J.; VALLANCE, S. R.; KENNEDY, J. L.; TAPIA-RUIZ, N.; CARASSITI, L.; HARRISON, A.; WHITTAKER, A. G.; DRYSDALE, T. D.; KINGMAN, S. W.; GREGORY, D. H. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 2, p. 1170–1206, 2014. ISSN 0009-2665.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7a. ed. [S.I.]: Wiley, 1996. ISBN 978-0-471-11181-8.

KONTA, R.; KATO, H.; KOBAYASHI, H.; KUDO, A. Photophysical Properties and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation of Silver Vanadates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 14, p. 3061–3065, 2003. ISSN 1463-9084.

KORABEL'NIKOV, D. V.; ZHURAVLEV, Y. N. The nature of the chemical bond in oxyanionic crystals based on QTAIM topological analysis of electron densities. *RSC Advances*, v. 9, n. 21, p. 12020–12033, abr. 2019. ISSN 2046-2069. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra01403a>>.

KUMAR, S. V.; BAFANA, A. P.; PAWAR, P.; RAHMAN, A.; DAHOUMANE, S. A.; JEFFRYES, C. S. High Conversion Synthesis of <10 Nm Starch-Stabilized Silver Nanoparticles Using Microwave Technology. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 5106, 2018. ISSN 2045-2322.

LABSPHERE. *Labsphere - Internationally Recognized Photonics Company*. 2021. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<https://www.labsphere.com/>>.

LACERDA, L. H. d. S.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; SAN-MIGUEL, M. A. A Diagnosis Approach for Semiconductor Properties Evaluation from Ab Initio Calculations: Ag-based Materials Investigation. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 305, p. 122670, 2022. ISSN 0022-4596.

LACOUL, P. ; FREEDMAN, B. Environmental Influences on Aquatic Plants in Freshwater Ecosystems. *Environmental Reviews*, v. 14, n. 2, p. 89–136, 2006. ISSN 1181-8700.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review. B, Condensed Matter*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. ISSN 0163-1829.

LEE, Y.-J.; KIM, J.; OH, J.; BAE, S.; LEE, S.; HONG, I. S.; KIM, S.-H. Ion-Release Kinetics and Ecotoxicity Effects of Silver Nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 31, n. 1, p. 155–159, 2012. ISSN 1552-8618.

LEVARD, C.; HOTZE, E. M.; COLMAN, B. P.; DALE, A. L.; TRUONG, L.; YANG, X. Y.; BONE, A. J.; BROWN, G. E.; TANGUAY, R. L.; GIULIO, R. T. D.; BERNHARDT, E. S.; MEYER, J. N.; WIESNER, M. R.; LOWRY, G. V. Sulfidation of Silver Nanoparticles: Natural Antidote to Their Toxicity. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 23, p. 13440–13448, 2013. ISSN 0013-936X.

LEVARD, C.; HOTZE, E. M.; LOWRY, G. V.; BROWN, G. E. Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 13, p. 6900–6914, 2012. ISSN 0013-936X.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5a. ed. [S.I.]: Prentice Hall, 2000. ISBN 978-0-13-685512-5.

LEVIS, R. J.; MENKIR, G. M.; RABITZ, H. Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses. *Science*, v. 292, n. 5517, p. 709–713, 2001. ISSN 0036-8075, 1095-9203.

LI, L.; HU, L.; ZHOU, Q.; HUANG, C.; WANG, Y.; SUN, C.; JIANG, G. Sulfidation as a Natural Antidote to Metallic Nanoparticles Is Overestimated: CuO Sulfidation Yields CuS Nanoparticles with Increased Toxicity in Medaka (*Oryzias Latipes*) Embryos. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 4, p. 2486–2495, 2015. ISSN 0013-936X.

LI, L.; WU, H.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; GESTEL, C. A. M. van. Both Released Silver Ions and Particulate Ag Contribute to the Toxicity of AgNPs to Earthworm *Eisenia Fetida*. *Nanotoxicology*, v. 9, n. 6, p. 792–801, 2015. ISSN 1743-5404.

LI, S.; HU, S.; JIANG, W.; LIU, Y.; LIU, J.; WANG, Z. Facile Synthesis of Flower-like Ag₃VO₄/Bi₂WO₆ Heterojunction with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 501, p. 156–163, 2017. ISSN 0021-9797.

LI, X.; LENHART, J. J.; WALKER, H. W. Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 26, n. 22, p. 16690–16698, 2010. ISSN 0743-7463.

LI, X.; SCHIRMER, K.; BERNARD, L.; SIGG, L.; PILLAI, S.; BEHRA, R. Silver Nanoparticle Toxicity and Association with the Alga *Euglena Gracilis*. *Environmental Science: Nano*, v. 2, n. 6, p. 594–602, 2015. ISSN 2051-8161.

LI, Y.; NIU, J.; SHANG, E.; CRITTENDEN, J. Photochemical Transformation and Photoinduced Toxicity Reduction of Silver Nanoparticles in the Presence of Perfluorocarboxylic Acids under UV Irradiation. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 9, p. 4946–4953, 2014. ISSN 0013-936X.

LI, Y.; ZHANG, W.; NIU, J.; CHEN, Y. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles. *ACS Nano*, v. 6, n. 6, p. 5164–5173, 2012. ISSN 1936-0851.

LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8493-0484-2.

LIU, J.; HURT, R. H. Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 6, p. 2169–2175, 2010. ISSN 0013-936X.

LIU, J.; PENNELL, K. G.; HURT, R. H. Kinetics and Mechanisms of Nanosilver Oxysulfidation. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 17, p. 7345–7353, 2011. ISSN 0013-936X.

LIU, J.; SONSHINE, D. A.; SHERVANI, S.; HURT, R. H. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces. *ACS Nano*, v. 4, n. 11, p. 6903–6913, 2010. ISSN 1936-0851.

LIU, W.; WU, Y.; WANG, C.; LI, H. C.; WANG, T.; LIAO, C. Y.; CUI, L.; ZHOU, Q. F.; YAN, B.; JIANG, G. B. Impact of Silver Nanoparticles on Human Cells: Effect of Particle Size. *Nanotoxicology*, v. 4, n. 3, p. 319–330, 2010. ISSN 1743-5390.

LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J. Direct in Situ Observation of the Electron-Driven Synthesis of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ Crystals. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 1676, 2013. ISSN 2045-2322.

LOOS, M. Nanoscience and Nanotechnology. In: LOOS, M. (Ed.). *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. Oxford: William Andrew Publishing, 2015. p. 1–36. ISBN 978-1-4557-3195-4.

LOZA, K. .; EPPLE, M. Silver Nanoparticles in Complex Media: An Easy Procedure to Discriminate between Metallic Silver Nanoparticles, Reprecipitated Silver Chloride, and Dissolved Silver Species. *RSC Advances*, v. 8, n. 43, p. 24386–24391, 2018. ISSN 2046-2069.

LU, J. *Handbook of Measurement of Residual Stresses*. 1a. ed. Lilburn, GA : Upper Saddle River, NJ: Fairmont Pr, 1996. ISBN 978-0-13-255738-2.

LUCAS, W. J.; LEE, J.-Y. Plasmodesmata as a Supracellular Control Network in Plants. *Nature Reviews. Molecular Cell Biology*, v. 5, n. 9, p. 712–726, 2004. ISSN 1471-0072.

LV, X.; WANG, J.; YAN, Z.; JIANG, D. .; LIU, J. Design of 3D H-BN Architecture as Ag₃VO₄ Enhanced Photocatalysis Stabilizer and Promoter. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 418–419, p. 146–153, 2016. ISSN 1381-1169.

MA, C.; WHITE, J. C.; DHANKHER, O. P.; XING, B. Metal-Based Nanotoxicity and Detoxification Pathways in Higher Plants. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 12, p. 7109–7122, 2015. ISSN 1520-5851.

MA, R.; LEVARD, C.; JUDY, J. D.; UNRINE, J. M.; DURENKAMP, M.; MARTIN, B.; JEFFERSON, B.; LOWRY, G. V. Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 1, p. 104–112, 2014. ISSN 0013-936X.

MA, X.; GEISLER-LEE, J.; GEISER-LEE, J.; DENG, Y.; KOLMAKOV, A. Interactions between Engineered Nanoparticles (ENPs) and Plants: Phytotoxicity, Uptake and Accumulation. *The Science of the Total Environment*, v. 408, n. 16, p. 3053–3061, 2010. ISSN 1879-1026.

MACEDO, N. G.; MACHADO, T. R.; ROCA, R. A.; ASSIS, M.; FOGGI, C. C.; PUERTO-BELDA, V.; MÍNGUEZ-VEGA, G.; RODRIGUES, A.; SAN-MIGUEL, M. A.; CORDONCILLO, E.; BELTRÁN-MIR, H.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling. *ACS Applied Bio Materials*, v. 2, n. 2, p. 824–837, 2019.

MACKRODT, W. C.; HARRISON, N. M.; SAUNDERS, V. R.; ALLAN, N. L.; TOWLER, M. D.; APRÀ, E.; DOVESI, R. Ab Initio Hartree-Fock Calculations of CaO, VO, MnO and NiO. *Philosophical Magazine A*, v. 68, n. 4, p. 653–666, 1993. ISSN 0141-8610.

MACRAE, C. F.; SOVAGO, I.; COTTRELL, S. J.; GALEK, P. T. A.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; PLATINGS, M.; SHIELDS, G. P.; STEVENS, J. S.; TOWLER, M.; WOOD, P. A. Mercury 4.0: From Visualization to Analysis, Design and Prediction. *Journal of Applied Crystallography*, v. 53, n. 1, p. 226–235, 2020. ISSN 1600-5767.

MAHMOUDI, M.; AZADMANESH, K.; SHOKRGOZAR, M. A.; JOURNEAY, W. S.; LAURENT, S. Effect of Nanoparticles on the Cell Life Cycle. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 5, p. 3407–3432, 2011. ISSN 0009-2665.

MALTBY, L.; ARNOLD, D.; ARTS, G.; DAVIES, J.; HEIMBACH, F.; PICKL, C. .; POULSEN, V. *Aquatic Macrophyte Risk Assessment for Pesticides*. 1a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2009. ISBN 978-1-4398-2211-1.

MAO, S. S.; QUÉRÉ, F.; GUIZARD, S.; MAO, X.; RUSSO, R.; PETITE, G.; MARTIN, P. Dynamics of Femtosecond Laser Interactions with Dielectrics. *Applied Physics A*, v. 79, n. 7, p. 1695–1709, 2004. ISSN 1432-0630.

MASCHIO, L.; KIRTMAN, B.; RÉRAT, M.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Ab Initio Analytical Raman Intensities for Periodic Systems through a Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham Method in an Atomic Orbital Basis. II. Validation and Comparison with Experiments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 16, p. 164102, 2013. ISSN 1089-7690.

MAURER-JONES, M. A.; GUNSOLUS, I. L.; MURPHY, C. J.; HAYNES, C. L. Toxicity of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Analytical Chemistry*, v. 85, n. 6, p. 3036–3049, 2013. ISSN 1520-6882.

MCCUSKER, L. B.; DREELE, R. B. V.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld Refinement Guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999. ISSN 0021-8898.

MENDONÇA, V. R.; LOPES, O. F.; AVANSI, W.; ARENAL, R.; RIBEIRO, C. Insights into Formation of Anatase TiO₂ Nanoparticles from Peroxo Titanium Complex Degradation under Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment. *Ceramics International*, v. 45, n. 17, Part B., p. 22998–23006, 2019. ISSN 0272-8842.

MENEZES, B. R. C.; RIBAS, R. G.; SCHATKOSKI, V. M.; MONTANHEIRO, T. L. do A.; KOGA-ITO, C. Y.; THIM, G. P. Synthesis of β -AgVO₃ Nanowires by Hydrothermal and Precipitation Routes: A Comparative Study. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 11, p. 1327, 2019. ISSN 2523-3971.

MIGNUZZI, S.; POLLARD, A. J.; BONINI, N.; BRENNAN, B.; GILMORE, I. S.; PIMENTA, M. A.; RICHARDS, D.; ROY, D. Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂. *Physical Review B*, v. 91, n. 19, p. 195411, 2015.

MIHAILESCU, I. N.; CARICATO, A. P. *Pulsed Laser Ablation: Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films*. 1a. ed. [S.l.]: Caricato, Anna Paola, Mihailescu, Ion N., Pan Stanford Pub, 2017. ISBN 978-981-4774-23-9.

MIOT, H. A. Avaliação Da Normalidade Dos Dados Em Estudos Clínicos e Experimentais. *Jornal Vascular Brasileiro*, v. 16, p. 88–91, 2017. ISSN 1677-5449, 1677-7301.

MIRALLES, P.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T. Toxicity, Uptake, and Translocation of Engineered Nanomaterials in Vascular Plants. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 17, p. 9224–9239, 2012. ISSN 1520-5851.

MIRZAJANI, F.; ASKARI, H.; HAMZELOU, S.; FARZANEH, M.; GHASSEMPOUR, A. Effect of Silver Nanoparticles on *Oryza Sativa* L. and Its Rhizosphere Bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 88, p. 48–54, 2013. ISSN 1090-2414.

MOHAMED, M. B.; ABOUZEID, K. M.; ABDELSAYED, V.; ALJARASH, A. A.; EL-SHALL, M. S. Growth Mechanism of Anisotropic Gold Nanocrystals via Microwave Synthesis: Formation of Dioleamide by Gold Nanocatalysis. *ACS Nano*, v. 4, n. 5, p. 2766–2772, 2010. ISSN 1936-0851.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019. ISSN 0103-5053.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes Emergentes Em Matrizes Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Exotóxicológicos e Regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. ISSN 0100-4042.

MONTES, A.; BISSON, M. A.; GARDELLA, J. A.; AGA, D. S. Uptake and Transformations of Engineered Nanomaterials: Critical Responses Observed in Terrestrial Plants and the Model Plant *Arabidopsis thaliana*. *The Science of the Total Environment*, v. 607–608, p. 1497–1516, 2017. ISSN 1879-1026.

MORENO-GARRIDO, I.; PÉREZ, S.; BLASCO, J. Toxicity of Silver and Gold Nanoparticles on Marine Microalgae. *Marine Environmental Research*, v. 111, p. 60–73, 2015. ISSN 1879-0291.

MOUSAVI, M. .; HABIBI-YANGJEH, A. Ternary G-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ Nanocomposites: Novel Magnetically Separable Visible-Light-Driven Photocatalysts for Efficiently Degradation of Dye Pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, v. 163, p. 421–430, 2015. ISSN 0254-0584.

MWANGI, J. N.; WANG, N.; RITTS, A.; KUNZ, J. L.; INGERSOLL, C. G.; LI, H.; DENG, B. Toxicity of Silicon Carbide Nanowires to Sediment-Dwelling Invertebrates in Water or Sediment Exposures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 30, n. 4, p. 981–987, 2011. ISSN 1552-8618.

NAIR, R.; VARGHESE, S. H.; NAIR, B. G.; MAEKAWA, T.; YOSHIDA, Y.; KUMAR, D. S. Nanoparticulate Material Delivery to Plants. *Plant Science*, v. 179, n. 3, p. 154–163, 2010. ISSN 0168-9452.

NAMUR, U. de. *File:Energy table for EDS analysis.pdf*. Acesso em: 04/02/2023. Disponível em: <<https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents>>.

NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N. B.; FILSER, J.; MIAO, A.-J.; QUIGG, A.; SANTOSCHI, P. H.; SIGG, L. Environmental Behavior and Ecotoxicity of Engineered Nanoparticles to Algae, Plants, and Fungi. *Ecotoxicology*, v. 17, n. 5, p. 372–386, 2008. ISSN 0963-9292.

NELYUBINA, Y. V.; ANTIPIN, M. Y.; LYSSSENKO, K. A. Anion–anion interactions: their nature, energy and role in crystal formation. *Russian Chemical Reviews*, v. 79,

n. 3, p. 167, maio 2010. ISSN 0036-021X. Publisher: IOP Publishing. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2010v079n03ABEH004120/meta>>.

NOGUEIRA, R. F. P. ; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998. ISSN 0100-4042.

NOLTE, S.; MOMMA, C.; JACOBS, H.; TÜNNERMANN, A.; CHICHKOV, B. N.; WELLEGEHAUSEN, B.; WELLING, H. Ablation of Metals by Ultrashort Laser Pulses. *JOSA B*, v. 14, n. 10, p. 2716–2722, 1997. ISSN 1520-8540.

NORMAN, G. R.; STREINER, D. L. *Biostatistics: The Bare Essentials, 3e with SPSS*. 3a. ed. Shelton, Conn: BC Decker, 2007. ISBN 978-1-60795-163-6.

NORTH, P.; POST, R. L. Inhibition of (Na,K)-ATPase by Tetravalent Vanadium. *The Journal of Biological Chemistry*, v. 259, n. 8, p. 4971–4978, 1984. ISSN 0021-9258.

NUALKAEW, P.; PHURUANGRAT, A.; DUMRONGROJTHANATH, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Synthesis of Ag₃VO₄ Nanoparticles Loaded on Bi₂MoO₆ Nanoplates as Heterostructure Visible Light Driven Photocatalyst by Sonochemical Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 124, n. 10, p. 1157–1160, 2016.

OLIVEIRA, R. C.; ASSIS, M.; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, M. D. P.; LI, M. S.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E. An Experimental and Computational Study of β -AgVO₃: Optical Properties and Formation of Ag Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 22, p. 12254–12264, 2016. ISSN 1932-7447.

OLIVEIRA, R. C.; FOGGI, C. C.; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, M. D. P.; ASSIS, M.; FRANCISCO, E. M.; PIMENTEL, B. N. A. d. S.; PEREIRA, P. F. d. S.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E. Mechanism of Antibacterial Activity via Morphology Change of α -AgVO₃: Theoretical and Experimental Insights. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 13, p. 11472–11481, 2017. ISSN 1944-8244.

OLIVEIRA, R. C.; GRACIA, L.; ASSIS, M.; LI, M. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Disclosing the Electronic Structure and Optical Properties of Ag₄V₂O₇ Crystals: Experimental and Theoretical Insights. *CrystEngComm*, v. 18, n. 34, p. 6483–6491, 2016. ISSN 1466-8033.

OLIVEIRA, R. C.; ZANETTI, S. M.; ASSIS, M.; PENHA, M.; MONDEGO, M.; CILENSE, M.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Effect of Metallic Ag Growth on the Electrical Resistance of 3D Flower-like Ag₄V₂O₇ Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, n. 6, p. 2358–2362, 2017. ISSN 1551-2916.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E.; BADNJEVIĆ, A.; KAZLAGIĆ, A.; HAJLOVAC, M. Nanocomposites: A Brief Review. *Health and Technology*, v. 10, n. 1, p. 51–59, 2020. ISSN 2190-7196.

OUAY, B. . L.; STELLACCI, F. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: A Surface Science Insight. *Nano Today*, v. 10, n. 3, p. 339–354, 2015. ISSN 1748-0132.

PARK, B. K.; JEONG, S.; KIM, D.; MOON, J.; LIM, S.; KIM, J. S. Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, n. 2, p. 417–424, 2007. ISSN 0021-9797.

- PARK, H.-J.; KIM, J. Y.; KIM, J.; LEE, J.-H.; HAHN, J.-S.; GU, M. B.; YOON, J. Silver-Ion-Mediated Reactive Oxygen Species Generation Affecting Bactericidal Activity. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 1027–1032, 2009. ISSN 0043-1354.
- PASCALE, F.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; GEJO, F. L.; CIVALLERI, B.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. The Calculation of the Vibrational Frequencies of Crystalline Compounds and Its Implementation in the CRYSTAL Code. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 888–897, 2004. ISSN 0192-8651.
- PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os Nanomateriais e a Questão Ambiental. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010. ISSN 0100-4042.
- PASCHOTTA, R. *Field Guide to Laser Pulse Generation*. Spi. Bellingham, WA: SPIE Publications, 2008. (Spie Field Guides). ISBN 978-0-8194-7827-6.
- PENDÁS, A. M.; COSTALES, A.; LUAÑA, V. Ions in Crystals: The Topology of the Electron Density in Ionic Materials. III. Geometry and Ionic Radii. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 36, p. 6937–6948, set. 1998. ISSN 1520-6106. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp980906f>>.
- PENG, C.; LIU, Y.; CUI, J.; LUO, K.; SHEN, Y.; LI, X. First-principle calculation of the electronic structure of α -Ag₃VO₄ using two different exchange correlation functionals. *Materials Chemistry and Physics*, v. 262, p. 124307, abr. 2021. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058421000900>>.
- PEREIRA, A.; CROS, A.; DELAPORTE, P.; GEORGIU, S.; MANOUSAKI, A.; MARINE, W.; SENTIS, M. Surface Nanostructuring of Metals by Laser Irradiation: Effects of Pulse Duration, Wavelength and Gas Atmosphere. *Applied Physics A*, v. 79, n. 4, p. 1433–1437, 2004. ISSN 1432-0630.
- PEREIRA, S. d. C.; FIGUEIREDO, A. T. de; BARRADO, C. M.; STOPPA, M. H.; SANTOS, T. O. dos; PONTES, F. M.; LONGO, E. Fast and Efficient Microwave-Assisted Synthesis of CaTiO₃. *Materials Research Express*, v. 4, n. 6, p. 065014, 2017. ISSN 2053-1591.
- PEREIRA, W. S. *Investigação Das Propriedades Ópticas e Fotocatalíticas de Materiais a Base de Fosfato de Prata*. 2019. Tese (de Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- PETERS, R. J. B.; BEMMEL, G. van; MILANI, N. B. L.; HERTOOG, G. C. T. den; UNDAS, A. K.; LEE, M. van der; BOUWMEESTER, H. Detection of Nanoparticles in Dutch Surface Waters. *Science of The Total Environment*, v. 621, p. 210–218, 2018. ISSN 0048-9697.
- PETERSEN, E. J.; AKKANEN, J.; KUKKONEN, J. V. K.; WEBER, W. J. Biological Uptake and Depuration of Carbon Nanotubes by *Daphnia Magna*. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 8, p. 2969–2975, 2009. ISSN 0013-936X.
- PIMENTEL, B. N. A. d. S.; FOGGI, C. C. de; BARBUGLI, P. A.; OLIVEIRA, R. C. de; AVILA, E. D. de; LONGO, E.; VERGANI, C. E. Antifungal Activity and Biocompatibility of α -AgVO₃ Microcrystals: A Promising Material against Oral Candida Disease. *Materials Science and Engineering: C*, v. 108, p. 110405, 2020. ISSN 0928-4931.

PRADO-GONJAL, J.; SCHMIDT, R.; MORAN, E. Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. In: ZHANG, J.; LI, H. (Ed.). *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*. [S.l.: s.n.], 2014. p. 117–140. ISBN 978-1-62417-800-9.

PRESTON, J. S.; DRIEL, H. M. . van; SIPE, J. E. Order-Disorder Transitions in the Melt Morphology of Laser-Irradiated Silicon. *Physical Review Letters*, v. 58, n. 1, p. 69–72, 1987.

RAI, P. K. Heavy Metal Phytoremediation from Aquatic Ecosystems with Special Reference to Macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 9, p. 697–753, 2009. ISSN 1064-3389.

RAIZADA, P.; KHAN, A. A. P.; SINGH, P. Construction of Carbon Nanotube Mediated Fe Doped Graphitic Carbon Nitride and Ag₃VO₄ Based Z-Scheme Heterojunction for H₂O₂ Assisted 2,4 Dimethyl Phenol Photodegradation. *Separation and Purification Technology*, v. 247, p. 116957, 2020. ISSN 1383-5866.

RAIZADA, P.; SUDHAIK, A.; SINGH, P.; SHANDILYA, P.; SAINI, A. K.; GUPTA, V. K.; LIM, J.-H.; JUNG, H.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Fabrication of Ag₃VO₄ Decorated Phosphorus and Sulphur Co-Doped Graphitic Carbon Nitride as a High-Dispersed Photocatalyst for Phenol Mineralization and E. Coli Disinfection. *Separation and Purification Technology*, v. 212, p. 887–900, 2019. ISSN 1383-5866.

RAJA, V. R.; ROSALINE, D. R.; SUGANTHI, A.; RAJARAJAN, M. Ultrasonic Assisted Synthesis with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of NiO/Ag₃VO₄ Nanocomposite and Its Antibacterial Activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 44, p. 73–85, 2018. ISSN 1350-4177.

RATTE, H. T. Bioaccumulation and Toxicity of Silver Compounds: A Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 18, n. 1, p. 89–108, 1999. ISSN 1552-8618.

REINSCH, B. C.; LEVARD, C.; LI, Z.; MA, R.; WISE, A.; GREGORY, K. B.; BROWN, G. E.; LOWRY, G. V. Sulfidation of Silver Nanoparticles Decreases Escherichia Coli Growth Inhibition. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 13, p. 6992–7000, 2012. ISSN 0013-936X.

RETHFELD, B.; KAISER, A.; VICANEK, M.; SIMON, G. Ultrafast Dynamics of Nonequilibrium Electrons in Metals under Femtosecond Laser Irradiation. *Physical Review B*, v. 65, n. 21, p. 214303, 2002.

REZAEI, S.; LI, J. .; HERMAN, P. R. Burst Train Generator of High Energy Femtosecond Laser Pulses for Driving Heat Accumulation Effect during Micromachining. *Optics Letters*, v. 40, n. 9, p. 2064–2067, 2015. ISSN 1539-4794.

RICO, C. M.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Chemistry, Biochemistry of Nanoparticles, and Their Role in Antioxidant Defense System in Plants. In: SIDDIQUI, M. H.; AL-WHAIBI, M. H.; MOHAMMAD, F. (Ed.). *Nanotechnology and Plant Sciences: Nanoparticles and Their Impact on Plants*. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 1–17. ISBN 978-3-319-14502-0.

RINGE, E.; DUYNE, R. P. V.; MARKS, L. D. Wulff Construction for Alloy Nanoparticles. *Nano letters*, v. 11, n. 8, p. 3399–3403, 2011. ISSN 1530-6984.

ROBERTS, A. P.; MOUNT, A. S.; SEDA, B.; SOUTHER, J.; QIAO, R.; LIN, S.; KE, P. C.; RAO, A. M.; KLAINE, S. J. In Vivo Biomodification of Lipid-Coated Carbon Nanotubes by *Daphnia Magna*. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 8, p. 3025–3029, 2007. ISSN 0013-936X.

ROY, D.; SAMU, G. F.; HOSSAIN, M. K.; JANÁKY, C.; RAJESHWAR, K. On the Measured Optical Bandgap Values of Inorganic Oxide Semiconductors for Solar Fuels Generation. *Catalysis Today*, v. 300, p. 136–144, 2018. ISSN 0920-5861.

ROZIER, P.; SAVARIAULT, J.-M.; GALY, J. β AgVO₃ Crystal Structure and Relationships with Ag₂V₄O₁₁ and δ Ag_xV₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 122, n. 2, p. 303–308, 1996. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696901176>>.

RULLIERE, C. (Ed.). *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. 2a. ed. [S.l.]: Springer, 2004. ISBN 978-0-8007-3296-7.

RÖMER, I.; WANG, Z. W.; MERRIFIELD, R. C.; PALMER, R. E.; LEAD, J. High Resolution STEM-EELS Study of Silver Nanoparticles Exposed to Light and Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 5, p. 2183–2190, 2016. ISSN 0013-936X.

SAETA, P.; WANG, J.-K.; SIEGAL, Y.; BLOEMBERGEN, N.; MAZUR, E. Ultrafast Electronic Disorder during Femtosecond Laser Melting of GaAs. *Physical Review Letters*, v. 67, n. 8, p. 1023–1026, 1991.

SAHOO, D. P.; PATNAIK, S.; RATH, D.; PARIDA, K. M. Synergistic Effects of Plasmon Induced Ag@Ag₃VO₄/ZnCr LDH Ternary Heterostructures towards Visible Light Responsive O₂ Evolution and Phenol Oxidation Reactions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 5, n. 4, p. 879–896, 2018. ISSN 2052-1553.

SAL'NIKOV, D. S.; POGORELOVA, A. S.; MAKAROV, S. V.; VASHURINA, I. Y. Silver Ion Reduction with Peat Fulvic Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 82, n. 4, p. 545–548, 2009. ISSN 1608-3296.

SAMECKA-CYMERMAN, A.; KOLON, K.; KEMPERS, A. Heavy Metals in Aquatic Bryophytes from the Ore Mountains (Germany). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 52, n. 3, p. 203–210, 2002. ISSN 0147-6513.

SAN-MIGUEL, M. A.; SILVA, E. Z. da; ZANETTI, S. M.; CILENSE, M.; FABBRO, M. T.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. In Situ Growth of Ag Nanoparticles on α -Ag₂WO₄ under Electron Irradiation: Probing the Physical Principles. *Nanotechnology*, v. 27, n. 22, p. 225703, 2016. ISSN 0957-4484.

SANTILLI, J. A. *CDMF Lança a Série “Os Cientistas” Em Animação Inovadora Da Nanoarte*. 2020. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<http://cdmf.org.br/2020/07/08/cdmf-lanca-a-serie-os-cientistas-em-animacao-inovadora-da-nanoarte/>>.

SANTOS, A. M. .; THOMAZ, S. M. Aquatic Macrophytes Diversity in Lagoons of a Tropical Floodplain: The Role of Connectivity and Water Level. *Austral Ecology*, v. 32, n. 2, p. 177–190, 2007. ISSN 1442-9993.

SANTOS, C. C.; ASSIS, M.; MACHADO, T. R.; PEREIRA, P. F. d. S.; MINGUEZ-VEGA, G.; CORDONCILLO, E.; BELTRAN-MIR, H.; DOÑATE-BUENDÍA, C.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Proof-of-Concept Studies Directed toward the Formation of Metallic Ag Nanostructures from Ag₃PO₄ Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 36, n. 6, p. 1800533, 2019. ISSN 0934-0866, 1521-4117.

SANTOS, C. Z. *Estudo Da Tensão Residual Através de Difamação de Raios X Em Aço Inoxidável Duplex Submetido a Diferentes Tratamentos Térmicos*. 2012. Tese (de Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

SAPSFORD, K. E.; ALGAR, W. R.; BERTI, L.; GEMMILL, K. B.; CASEY, B. J.; OH, E.; STEWART, M. H.; MEDINTZ, I. L. Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules: Developing Chemistries That Facilitate Nanotechnology. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 3, p. 1904–2074, 2013. ISSN 0009-2665.

SAUVÉ, S. ; DESROSIERS, M. A Review of What Is an Emerging Contaminant. *Chemistry Central Journal*, v. 8, p. 15, 2014. ISSN 1752-153X.

SCHRAMM, L. L. *Dictionary of Nanotechnology, Colloid and Interface Science*. 1a. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-32203-9.

SCHULZ, P. A. Há Mais História Lá Embaixo - Um Convite Para Rever Uma Palestra. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 40, n. 4, 2018. ISSN 1806-9126, 1806-1117.

SCZANCOSKI, J. C. *Estudo Das Propriedades Ópticas e Morfológicas de Pós de SrMoO₄ Processados Em Sistemas Hidrotérmicos*. 2011. Tese (de Doutorado) — Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos, Universidade Federal de São Carlos, 2011.

SCZANCOSKI, J. C.; MAYA-JOHSON, S.; PEREIRA, W. da S.; LONGO, E. ; LEITE, E. R. Atomic Diffusion Induced by Electron-Beam Irradiation: An in Situ Study of Ag Structures Grown from α -Ag₂WO₄. *Crystal Growth & Design*, v. 19, n. 1, p. 106–115, 2019. ISSN 1528-7483.

SHABNAM, N.; PARDHA-SARADHI, P.; SHABNAM, N.; PARDHA-SARADHI, P. Floating and Submerged Leaves of Potamogeton Nodosus Exhibit Distinct Variation in the Antioxidant System as an Ecophysiological Adaptive Strategy. *Functional Plant Biology*, v. 43, n. 4, p. 346–355, 2016. ISSN 1445-4416, 1445-4416.

SHABNAM, N.; SHARMILA, P.; Govindjee; KIM, H.; PARDHA-SARADHI, P. Differential Response of Floating and Submerged Leaves of Longleaf Pondweed to Silver Ions. *Frontiers in Plant Science*, v. 8, 2017. ISSN 1664-462X.

SHABNAM, N.; SHARMILA, P.; SHARMA, A.; STRASSER, R. J.; Govindjee; PARDHA-SARADHI, P. Mitochondrial Electron Transport Protects Floating Leaves of Long Leaf Pondweed (Potamogeton Nodosus Poir) against Photoinhibition: Comparison with Submerged Leaves. *Photosynthesis Research*, v. 125, n. 1, p. 305–319, 2015. ISSN 1573-5079.

SHACKELFORD, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 8a. ed. [S.I.]: Pearson, 2014.

SHANK, C. V.; YEN, R.; HIRLMANN, C. Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon. *Physical Review Letters*, v. 50, n. 6, p. 454–457, 1983.

SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Ternary ZnO/Ag₃VO₄/Fe₃O₄ Nanocomposites: Novel Magnetically Separable Photocatalyst for Efficiently Degradation of Dye Pollutants under Visible-Light Irradiation. *Solid State Sciences*, v. 48, p. 177–185, 2015. ISSN 1293-2558.

SHIFU, C.; WEI, Z.; WEI, L.; HUAYE, Z.; XIAOLING, Y.; YINGHAO, C. Preparation, Characterization and Activity Evaluation of p– n Junction Photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ under Visible Light Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 2. ed., p. 1415–1423, 2009. ISSN 0304-3894.

SIEGAL, Y.; GLEZER, E. N.; HUANG, L.; MAZUR, E. Laser-Induced Phase Transitions in Semiconductors. *Annual Review of Materials Science*, v. 25, n. 1, p. 223–247, 1995.

SIEGAL, Y.; GLEZER, E. N.; MAZUR, E. Dielectric Constant of GaAs during a Subpicosecond Laser-Induced Phase Transition. *Physical Review B*, v. 49, n. 23, p. 16403–16406, 1994.

SILVA, F. L.; MOITAS, M. L.; JÚNIOR, I. B.; CUNHA-SANTINO, M. B. Qualidade Dos Sedimentos Do Rio Monjolinho: Índice de Geoacumulação. *Revista Ciência, Tecnologia & Ambiente*, v. 4, n. 1, p. 79–87, 2016. ISSN 2359-6643.

SILVA, F. L.; OLIVEIRA, E. Z.; PICHARILLO, C.; RUGGIERO, M. H.; COSTA, C. W.; MOSCHINI, L. E. Naturalidade Da Paisagem Verificada Por Meio de Indicadores Ambientais: Manancial Do Rio Monjolinho, São Carlos-SP (Landscape Naturalness Verified by Environmental Indicators: Monjolinho River Manancial, São Carlos-SP). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 10, n. 3, p. 970–980, 2017. ISSN 1984-2295.

SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; SCHIAVON, J. L. A. A. M. A. O Estado Da Arte Da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. *Química Nova*, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.

SILVA, G. A. Neuroscience Nanotechnology: Progress, Opportunities and Challenges. *Nature Reviews Neuroscience*, v. 7, n. 1, p. 65–74, 2006. ISSN 1471-0048.

SILVA, J. S.; MACHADO, T. R.; TRENCH, A. B.; SILVA, A. D.; TEODORO, V.; VIEIRA, P. C.; MARTINS, T. A.; LONGO, E. Enhanced Photocatalytic and Antifungal Activity of Hydroxyapatite/ α -AgVO₃ Composites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 252, p. 123294, 2020. ISSN 0254-0584.

SILVA, J. S. da; MACHADO, T. R.; MARTINS, T. A.; ASSIS, M.; FOGGI, C. C.; MACEDO, N. G.; BELTRÁN-MIR, H.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. α -AgVO₃ Decorated by Hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂): Tuning Its Photoluminescence Emissions and Bactericidal Activity. *Inorganic Chemistry*, v. 58, n. 9, p. 5900–5913, 2019.

SILVESTRELLI, P. L.; ALAVI, A.; PARRINELLO, M. .; FRENKEL, D. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Laser Melting of Silicon. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 15, p. 3149–3152, 1996.

SMITH, E.; DENT, G. .; SMITH, A. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 1a. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. ISBN 978-0-471-49794-3.

SOLIS, J.; AFONSO, C. N.; TRULL, J. F.; MORILLA, M. C. Fast Crystallizing GeSb Alloys for Optical Data Storage. *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 12, p. 7788–7794, 1994. ISSN 0021-8979.

STAFE, M.; MARCU, A.; PUSCAS, N. N. *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications*. 1a. ed. [S.I.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. (Springer Series in Surface Sciences 53). ISBN 978-3-642-40977-6.

STAMPFLI, P.; BENNEMANN, K. H. Theory for the Laser-Induced Femtosecond Phase Transition of Silicon and GaAs. *Applied Physics A*, v. 60, n. 2, p. 191–196, 1995. ISSN 1432-0630.

STARNES, D. L.; LICHTENBERG, S. S.; UNRINE, J. M.; STARNES, C. P.; OOSTVEEN, E. K.; LOWRY, G. V.; BERTSCH, P. M.; TSYUSKO, O. V. Distinct Transcriptomic Responses of *Caenorhabditis Elegans* to Pristine and Sulfidized Silver Nanoparticles. *Environmental Pollution*, v. 213, p. 314–321, 2016. ISSN 0269-7491.

STARNES, D. L.; UNRINE, J. M.; STARNES, C. P.; COLLIN, B. E.; OOSTVEEN, E. K.; MA, R.; LOWRY, G. V.; BERTSCH, P. M.; TSYUSKO, O. V. Impact of Sulfidation on the Bioavailability and Toxicity of Silver Nanoparticles to *Caenorhabditis Elegans*. *Environmental Pollution*, v. 196, p. 239–246, 2015. ISSN 0269-7491.

STEEN, W. M.; MAZUMDER, J. *Laser Material Processing*. 4a. ed. London: Springer-Verlag, 2010. ISBN 978-1-84996-061-8.

STEGEMEIER, J. P.; SCHWAB, F.; COLMAN, B. P.; WEBB, S. M.; NEWVILLE, M.; LANZIROTTI, A.; WINKLER, C.; WIESNER, M. R.; LOWRY, G. V. Speciation Matters: Bioavailability of Silver and Silver Sulfide Nanoparticles to Alfalfa (*Medicago Sativa*). *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 14, p. 8451–8460, 2015. ISSN 0013-936X.

STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy: Part II: Orienting Effects and Thermodynamic Consequences of Electric Field. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 31, n. 2, p. 101–113, 1996. ISSN 0832-7823.

SUN, G.; XU, H.; LI, H.; SHU, H.; LIU, C.; ZHANG, Q. Fabrication and Characterization of Visible-Light-Induced Photocatalyst Gd₂O₃/Ag₃VO₄. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 99, n. 2, p. 471–484, 2010. ISSN 1878-5204, 1878-5190.

SUNDARAM, S. K.; MAZUR, E. Inducing and Probing Non-Thermal Transitions in Semiconductors Using Femtosecond Laser Pulses. *Nature Materials*, v. 1, n. 4, p. 217–224, 2002. ISSN 1476-4660.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. [S.I.]: Springer US, 1998. ISBN 978-0-306-45744-9.

TAN, T.; TIAN, C.; REN, Z.; YANG, J.; CHEN, Y.; SUN, L.; LI, Z.; WU, A.; YIN, J.; FU, H. LSPR-Dependent SERS Performance of Silver Nanoplates with Highly Stable and Broad Tunable LSPRs Prepared through an Improved Seed-Mediated Strategy.

Physical Chemistry Chemical Physics, v. 15, n. 48, p. 21034–21042, 2013. ISSN 1463-9084.

TEIXEIRA, A. B. V.; SILVA, C. de C. H.; ALVES, O. L.; REIS, A. Cândido dos. Endodontic Sealers Modified with Silver Vanadate: Antibacterial, Compositional, and Setting Time Evaluation. *BioMed Research International*, v. 2019, p. e4676354, 2019. ISSN 2314-6133.

TERVONEN, K.; WAISSI, G.; PETERSEN, E. J.; AKKANEN, J.; KUKKONEN, J. V. K. Analysis of Fullerene-C60 and Kinetic Measurements for Its Accumulation and Depuration in *Daphnia Magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 29, n. 5, p. 1072–1078, 2010. ISSN 0730-7268.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014. ISSN 0009-2665.

THE BRITISH MUSEUM. *The Lycurgus Cup*. 2013. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1>.

THE NEW YORK TIMES. *The first Nanotechnologist*. 2005. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <https://archive.nytimes.com/www.nytimes.com/imagepages/2005/02/21/science/20050222_NANO1_GRAPHIC.html>.

TOBY, B. H. .; DREELE, R. B. V. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013. ISSN 0021-8898.

TOLVAJ, L.; MITSUI, K.; VARGA, D. Validity Limits of Kubelka–Munk Theory for DRIFT Spectra of Photodegraded Solid Wood. *Wood Science and Technology*, v. 45, n. 1, p. 135–146, 2011. ISSN 1432-5225.

TONET, M. .; LEONEL, A. A. Nanociência e Nanotecnologia: Uma Revisão Bibliográfica Acerca Das Contribuições e Desafios Para o Ensino de Física. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 36, p. 431–456, 2019.

TORMAN, V. B. L.; COSTER, R. .; RIBOLDI, J. Normalidade de Variáveis: Métodos de Verificação e Comparação de Alguns Testes Não-Paramétricos Por Simulação. *Clinical & Biomedical Research*, v. 32, n. 2, 2012. ISSN 2357-9730.

TORRES-MENDIETA, R. O. *Synthesis of Colloidal Nanomaterials through Femtosecond Laser Ablation*. 2016. Tese (de doutorado) — Universitat Jaume I, Castellón, 2016.

TRIMARCHI, G.; PENG, H.; IM, J.; FREEMAN, A. J.; CLOET, V.; RAW, A.; POEPELMEIER, K. R.; BISWAS, K.; LANY, S.; ZUNGER, A. Using design principles to systematically plan the synthesis of hole-conducting transparent oxides: Cu₃VO₄ and Ag₃VO₄ as a case study. *Physical Review B*, v. 84, n. 16, p. 165116, 2011.

TRIPATHI, A.; LIU, S.; SINGH, P. K.; KUMAR, N.; PANDEY, A. C.; TRIPATHI, D. K.; CHAUHAN, D. K.; SAHI, S. Differential Phytotoxic Responses of Silver Nitrate (AgNO₃) and Silver Nanoparticle (AgNps) in *Cucumis Sativus* L. *Plant Gene*, v. 11, p. 255–264, 2017. ISSN 2352-4073.

- TRIPATHI, D. K.; SHWETA, n.; SINGH, S.; SINGH, S.; PANDEY, R.; SINGH, V. P.; SHARMA, N. C.; PRASAD, S. M.; DUBEY, N. K.; CHAUHAN, D. K. An Overview on Manufactured Nanoparticles in Plants: Uptake, Translocation, Accumulation and Phytotoxicity. *Plant physiology and biochemistry: PPB*, v. 110, p. 2–12, 2017. ISSN 1873-2690.
- TRIPATHI, D. K.; TRIPATHI, A.; SHWETA, n.; SINGH, S.; SINGH, Y.; VISHWAKARMA, K.; YADAV, G.; SHARMA, S.; SINGH, V. K.; MISHRA, R. K.; UPADHYAY, R. G.; DUBEY, N. K.; LEE, Y.; CHAUHAN, D. K. Uptake, Accumulation and Toxicity of Silver Nanoparticle in Autotrophic Plants, and Heterotrophic Microbes: A Concentric Review. *Frontiers in Microbiology*, v. 8, p. 07, 2017. ISSN 1664-302X.
- TSENDZUGHUL, N. T.; OGWU, A. A. Physicochemical Aspects of the Mechanisms of Rapid Antimicrobial Contact-Killing by Sputtered Silver Oxide Thin Films under Visible Light. *ACS Omega*, v. 4, n. 16, p. 16847–16859, out. 2019. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01856>>.
- TWARDOWSKI, T. E. *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. [S.l.]: Destech Publications Inc, 2007. ISBN 978-1-932078-54-1.
- VALI, A.; TOTH, P. S.; JEE, H.-W.; FIROUZAN, F.; JANÁKY, C.; PAENG, K.-J.; MYUNG, N.; RAJESHWAR, K. Electrosynthesis and Properties of Crystalline and Phase-Pure Silver Orthovanadate. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 37, p. 19980–19989, 2020. ISSN 1932-7447.
- VAN, N. D. .; LE, N. T. H. {0 0 1}-Facet-Exposed Ag₄V₂O₇ Nanoplates: Additive-Free Hydrothermal Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Nanomaterials*, v. 2018, p. e8462764, 2018. ISSN 1687-4110.
- VANDENABEELE, P. Enhancement of the Raman Signal. In: *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 47–60. ISBN 978-1-119-96128-4. Section: 3.
- VARDANYAN, L. G.; INGOLE, B. S. Studies on Heavy Metal Accumulation in Aquatic Macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) Lake Systems. *Environment International*, v. 32, n. 2, p. 208–218, 2006. ISSN 0160-4120.
- VECHTEN, J. A. V.; TSU, R.; SARIS, F. W. Nonthermal Pulsed Laser Annealing of Si; Plasma Annealing. *Physics Letters A*, v. 74, n. 6, p. 422–426, 1979. ISSN 0375-9601.
- VECHTEN, J. A. V.; TSU, R.; SARIS, F. W.; HOONHOUT, D. Reasons to Believe Pulsed Laser Annealing of Si Does Not Involve Simple Thermal Melting. *Physics Letters A*, v. 74, n. 6, p. 417–421, 1979. ISSN 0375-9601.
- VIANA, S. M. *Riqueza e distribuição de macrófitas aquáticas no rio Monjolinho e tributários (São Carlos, SP) e análise de sua relação com variáveis físicas e químicas*. 2005. Tese (de Mestrado) — Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. d. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Química Nova*, v. 27, p. 139–145, 2004. ISSN 0100-4042, 1678-7064.

- VOGEL, N.; RETSCH, M.; FUSTIN, C. A.; CAMPO, A. d. .; JONAS, U. Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 13, p. 6265–6311, jul. 2015. ISSN 0009-2665.
- VOROBYEYEV, A. Y. .; GUO, C. Direct Femtosecond Laser Surface Nano/Microstructuring and Its Applications. *Laser & Photonics Reviews*, v. 7, n. 3, p. 385–407, 2013. ISSN 1863-8899.
- WANG, C.; JIANG, L.; WANG, F.; LI, X.; YUAN, Y. P.; TSAI, H. L. First-Principles Calculations of the Electron Dynamics during Femtosecond Laser Pulse Train Material Interactions. *Physics Letters A*, v. 375, n. 36, p. 3200–3204, 2011. ISSN 0375-9601.
- WANG, C.; JIANG, L.; WANG, F.; LI, X.; YUAN, Y.; XIAO, H.; TSAI, H.-L.; LU, Y. First-Principles Electron Dynamics Control Simulation of Diamond under Femtosecond Laser Pulse Train Irradiation. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, v. 24, n. 27, p. 275801, 2012. ISSN 1361-648X.
- WANG, P.; LOMBI, E.; ZHAO, F.-J.; KOPITTKE, P. M. Nanotechnology: A New Opportunity in Plant Sciences. *Trends in Plant Science*, v. 21, n. 8, p. 699–712, 2016. ISSN 1878-4372.
- WANG, P.; MENZIES, N. W.; LOMBI, E.; SEKINE, R.; BLAMEY, F. P. C.; HERNANDEZ-SORIANO, M. C.; CHENG, M.; KAPPEN, P.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; TANG, C.; KOPITTKE, P. M. Silver Sulfide Nanoparticles (Ag₂S-NPs) Are Taken up by Plants and Are Phytotoxic. *Nanotoxicology*, v. 9, n. 8, p. 1041–1049, 2015. ISSN 1743-5390.
- WANG, S.; GUAN, Y.; WANG, L.; ZHAO, W.; HE, H.; XIAO, J.; YANG, S.; SUN, C. Fabrication of a Novel Bifunctional Material of BiOI/Ag₃VO₄ with High Adsorption–Photocatalysis for Efficient Treatment of Dye Wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 168–169, p. 448–457, 2015. ISSN 0926-3373.
- WANG, S.; LI, D.; SUN, C.; YANG, S.; GUAN, Y.; HE, H. Synthesis and Characterization of G-C₃N₄/Ag₃VO₄ Composites with Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for Triphenylmethane Dye Degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 885–892, 2014. ISSN 0926-3373.
- WEI, H.; ABTAHI, S. M. H.; VIKESLAND, P. J. Plasmonic Colorimetric and SERS Sensors for Environmental Analysis. *Environmental Science: Nano*, v. 2, n. 2, p. 120–135, 2015. ISSN 2051-8161.
- WEN, S.-B.; MAO, X.; LIU, C.; GREIF, R.; RUSSO, R. Expansion and Radiative Cooling of the Laser Induced Plasma. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 59, p. 343–347, 2007. ISSN 1742-6596.
- Wikimedia Commons. *File:Ricciocarpos natans.jpg* — *Wikimedia Commons*{,} the free media repository. 2020. Acesso em: 06/02/2023. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Ricciocarpos_natans.jpg&oldid=501046069>.
- WILL, G. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. 1a. ed. [S.l.: s.n.], 2005. ISBN 978-3-540-27985-3.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2a. ed. New York, NY: Springer, 2009. ISBN 978-0-387-76500-6.

WODRICH, M. D.; CORMINBOEUF, C.; SCHLEYER, P. v. R. Systematic Errors in Computed Alkane Energies Using B3LYP and Other Popular DFT Functionals. *Organic Letters*, v. 8, n. 17, p. 3631–3634, ago. 2006. ISSN 1523-7060. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ol061016i>>.

WOOD, D. L. .; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

WOOD, R. F.; YOUNG, C. W. W. R. T. *Semiconductors and Semimetals, - Pulsed Laser Processing of Semiconductors*. [S.l.]: AP, 1984. (Semiconductors and Semimetals 23). ISBN 978-0-12-752123-7.

WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME WWAP (2003): Water for people – water for life. Executive Summary of the United Nations World Water Development Report 1: Water for people – water for life. Paris and Oxford, 2003. Acesso em: 12/06/2022. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000129556>>.

WU, S.-Z.; LI, K.; ZHANG, W.-D. On the Heterostructured Photocatalysts Ag₃VO₄/g-C₃N₄ with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 324–331, 2015. ISSN 0169-4332.

WULFF, G. XXV. Zur Frage Der Geschwindigkeit Des Wachstums Und Der Auflösung Der Krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 34, n. 1-6, p. 449–530, 1901.

XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009. ISSN 1521-3773.

XIU, Z.-M.; MA, J.; ALVAREZ, P. J. J. Differential Effect of Common Ligands and Molecular Oxygen on Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles versus Silver Ions. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 20, p. 9003–9008, 2011. ISSN 0013-936X.

XU, H.; LI, H.; SUN, G.; XIA, J.; WU, C.; YE, Z.; ZHANG, Q. Photocatalytic Activity of La₂O₃-Modified Silver Vanadates Catalyst for Rhodamine B Dye Degradation under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 1, p. 33–41, 2010. ISSN 1385-8947.

XU, L.; LIANG, H.-W.; YANG, Y.; YU, S.-H. Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 7, p. 3209–3250, 2018. ISSN 0009-2665.

YAN, A.; CHEN, Z. Impacts of Silver Nanoparticles on Plants: A Focus on the Phytotoxicity and Underlying Mechanism. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 20, n. 5, p. 1003, 2019. ISSN 1422-0067.

YAN, X.; YUAN, X.; WANG, J.; WANG, Q.; ZHOU, C.; WANG, D.; TANG, H.; PAN, J.; CHENG, X. Construction of Novel Ternary Dual Z-Scheme Ag₃VO₄/C₃N₄/Reduced TiO₂ Composite with Excellent Visible-Light Photodegradation Activity. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 12, p. 2024–2036, 2019. ISSN 0884-2914, 2044-5326.

YANG, G.-W.; GAO, G.-Y.; WANG, C.; XU, C.-L.; LI, H.-L. Controllable Deposition of Ag Nanoparticles on Carbon Nanotubes as a Catalyst for Hydrazine Oxidation. *Carbon*, v. 46, n. 5, p. 747–752, 2008. ISSN 0008-6223.

YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, G. Sunlight-Induced Reduction of Ionic Ag and Au to Metallic Nanoparticles by Dissolved Organic Matter. *ACS Nano*, v. 6, n. 9, p. 7910–7919, 2012. ISSN 1936-0851.

YOGI, P.; TANWAR, M.; SAXENA, S. K.; MISHRA, S.; PATHAK, D. K.; CHAUDHARY, A.; SAGDEO, P. R.; KUMAR, R. Quantifying the Short-Range Order in Amorphous Silicon by Raman Scattering. *Analytical Chemistry*, v. 90, n. 13, p. 8123–8129, 2018. ISSN 0003-2700.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física IV: Ótica e Física Moderna*. 14a. ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2016. v. 4. ISBN 978-85-430-1816-4.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1995. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography). ISBN 978-0-19-855912-2.

YU, S.; YIN, Y.; ZHOU, X.; DONG, L.; LIU, J. Transformation Kinetics of Silver Nanoparticles and Silver Ions in Aquatic Environments Revealed by Double Stable Isotope Labeling. *Environmental Science: Nano*, v. 3, n. 4, p. 883–893, 2016. ISSN 2051-8161.

ZAKI, Z. I.; AMIN, M. S.; MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A. Sol–Gel Assembled Ag₃VO₄/rGO Nanocomposite Photocatalyst for Improved Visible-Light-Photooxidative Desulfurization of Thiophene. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 31, n. 7, p. 2999–3010, 2021. ISSN 1574-1451.

ZALEVSKY, Z.; ABDULHALIM, I. *Integrated Nanophotonic Devices*. 2a. ed. [S.l.]: William Andrew, 2014. ISBN 978-0-323-22862-6.

ZAVESTOVSKAYA, I. N.; KANAVIN, A. P.; MEN'KOVA, N. A. Crystallization of Metals under Conditions of Superfast Cooling When Materials Are Processed with Ultrashort Laser Pulses. *Journal of Optical Technology*, v. 75, n. 6, p. 353–358, 2008.

ZHANG, L.; HE, Y.; YE, P.; QIN, W.; WU, Y.; WU, T. Enhanced Photodegradation Activity of Rhodamine B by Co₃O₄/Ag₃VO₄ under Visible Light Irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, v. 178, n. 1, p. 45–52, 2013. ISSN 0921-5107.

ZHANG, L.; WANG, W.-X. Dominant Role of Silver Ions in Silver Nanoparticle Toxicity to a Unicellular Alga: Evidence from Luminogen Imaging. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 1, p. 494–502, 2019. ISSN 1520-5851.

ZHANG, W.; NING, B.; SUN, C.; SONG, K.; XU, X.; FANG, T.; YAO, L. Dynamic Nano-Ag Colloids Cytotoxicity to and Accumulation by Escherichia Coli: Effects of Fe³⁺, Ionic Strength and Humic Acid. *Journal of Environmental Sciences*, v. 89, p. 180–193, 2020. ISSN 1001-0742.

ZHANG, W.; XIAO, B.; FANG, T. Chemical Transformation of Silver Nanoparticles in Aquatic Environments: Mechanism, Morphology and Toxicity. *Chemosphere*, v. 191, p. 324–334, 2018. ISSN 1879-1298.

ZHANG, Z.; YANG, X.; SHEN, M.; YIN, Y.; LIU, J. Sunlight-Driven Reduction of Silver Ion to Silver Nanoparticle by Organic Matter Mitigates the Acute Toxicity of Silver to *Daphnia Magna*. *Journal of Environmental Sciences*, v. 35, p. 62–68, 2015. ISSN 1001-0742.

ZHAO, C.-M.; WANG, W.-X. Biokinetic Uptake and Efflux of Silver Nanoparticles in *Daphnia Magna*. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 19, p. 7699–7704, 2010. ISSN 1520-5851.

ZHAO, X.; HUANG, J.; FENG, L.; CAO, L.; LI, J.; ZHOU, L. Facile Synthesis of α -Ag₃VO₄ Hollow Nanospheres with Improved Photocatalytic Activities. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 718, p. 7–14, 2017. ISSN 0925-8388.

ZHU, Q.; WANG, W.-S.; LIN, L.; GAO, G.-Q.; GUO, H.-L.; DU, H.; XU, A.-W. Facile Synthesis of the Novel Ag₃VO₄/AgBr/Ag Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 11, p. 5894–5900, 2013. ISSN 1932-7447.

ZHU, T.; SONG, Y.; JI, H.; XU, Y.; SONG, Y.; XIA, J.; YIN, S.; LI, Y.; XU, H.; ZHANG, Q.; LI, H. Synthesis of G-C₃N₄/Ag₃VO₄ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 271, p. 96–105, 2015. ISSN 1385-8947.

ZHU, Y.-J. .; CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014. ISSN 0009-2665.

ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Calculation of the vibration frequencies of alpha-quartz: the effect of Hamiltonian and basis set. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 15, p. 1873–1881, nov. 2004. ISSN 0192-8651.

ZUVERZA-MENA, N.; ARMENDARIZ, R.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Effects of Silver Nanoparticles on Radish Sprouts: Root Growth Reduction and Modifications in the Nutritional Value. *Frontiers in Plant Science*, v. 7, p. 90, 2016. ISSN 1664-462X.

ZÍLIO, S. C. *Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações*. Universidade de São Paulo: Instituto de Física de São Carlos, 2009. ISBN 978-85-88533-42-4.

Apêndices

APÊNDICE A – AUTORIZAÇÃO DE USO DE NANOARTE

Autorização fornecida pelo renomado artista plástico Enio Longo para uso de sua NanoArte neste trabalho.

FIGURA A.1 – E-mail com diálogo entre o autor e o artista.

03/01/2023 18:46 Gmail - Nanoarte - mestrado

 Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com>

Nanoarte - mestrado
3 mensagens

Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com> 18 de maio de 2021 às 15:53
Para: enio@pvcvisual.com.br

Boa tarde, Sr. Enio!

Como conversamos via LinkedIn, eu tenho interesse em utilizar uma de suas nanoartes na minha dissertação de mestrado. A nanoarte em questão seria a "my soul", que pode ser encontrada no link disponibilizado abaixo. Caso o senhor consiga me disponibilizar a arte, gostaria de saber como eu poderia citar o senhor para não termos problemas de direitos autorais. Inicialmente, penso em agradecê-lo na parte dos "Agradecimentos" e na fonte da figura, citar que a imagem foi cedida pelo senhor. Isso já seria o suficiente ou teria que enviar um documento ao senhor solicitando a autorização? O senhor saberia me responder?

Link: <https://favodome1one.com.br/nanoarte-a-arte-de-fazer-arte/>

Att,
Guilherme Cruvinel.

Enio Longo da Silva <enio@pvcvisual.com.br> 19 de maio de 2021 às 09:23
Para: Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com>

Bom dia, Guilherme,

segue a Nanoarte que na verdade, é a junção de três nanos em uma. Experiência que faço procurando novas alternativas em minhas criações.

Att, Enio_Longo

Em 18/05/2021 15:53, Guilherme Henrique Cruvinel escreveu:
Boa tarde, Sr. Enio!

Como conversamos via LinkedIn, eu tenho interesse em utilizar uma de suas nanoartes na minha dissertação de mestrado. A nanoarte em questão seria a "my soul", que pode ser encontrada no link disponibilizado abaixo. Caso o senhor consiga me disponibilizar a arte, gostaria de saber como eu poderia citar o senhor para não termos problemas de direitos autorais. Inicialmente, penso em agradecê-lo na parte dos "Agradecimentos" e na fonte da figura, citar que a imagem foi cedida pelo senhor. Isso já seria o suficiente ou teria que enviar um documento ao senhor solicitando a autorização? O senhor saberia me responder?

Link: <https://favodome1one.com.br/nanoarte-a-arte-de-fazer-arte/> <<https://favodome1one.com.br/nanoarte-a-arte-de-fazer-arte/>>

Att,
Guilherme Cruvinel.

 **My Soul_Nenio Longo.jpg**
1626K

Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com> 21 de maio de 2021 às 16:00
Para: Enio Longo da Silva <enio@pvcvisual.com.br>

Boa tarde, Enio!

Agradeço muito a sua colaboração! Certamente é uma experiência que tem muito a transmitir.

Att,
Guilherme Cruvinel
[Texto das mensagens anteriores oculto]

Enio Longo da Silva <enio@pvcvisual.com.br> 22 de maio de 2021 às 15:51
Para: Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com>

Depois você me mostra, por favor.

att.,
Enio_Longo
[Texto das mensagens anteriores oculto]

Guilherme Henrique Cruvinel <g.cruvinel001@gmail.com> 25 de maio de 2021 às 23:00
Para: Enio Longo da Silva <enio@pvcvisual.com.br>

Assim que eu finalizar, mostro simt
abraço,
Guilherme Cruvinel
[Texto das mensagens anteriores oculto]