

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

**“SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES E FOTOCATALÍTICAS DOS
CRISTAIS DE α -Ag_{2-2x}M_xWO₄, (M = Mg OU Zn)”**

Pablo Santana Lemos

**São Carlos - SP
2014**

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

**“Síntese e Estudo das Propriedades Fotoluminescentes e
Fotocatalíticas dos Cristais de α -Ag_{2-2x}M_xWO₄, (M = Mg ou Zn)”**

Pablo Santana Lemos*

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

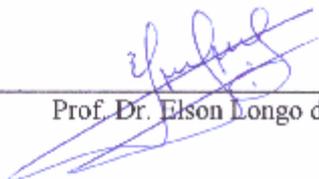
Orientador: Prof^o. Dr. Elson Longo

*** bolsista CNPq (Apoio Técnico)**

**São Carlos - SP
2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

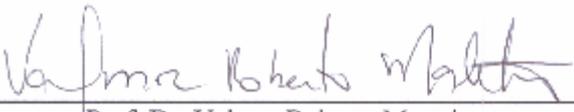
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Pablo Santana Lemos**, realizada em 03 de junho de 2014:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Dra. Elaine Cristina Paris



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao Professor Doutor Elson Longo pela orientação.

Ao Professor Doutor Laécio Santos Cavalcante pelo auxílio na elaboração do projeto e pelas discussões que se iniciaram a partir daí.

Aos amigos e colegas do LIEC pelas discussões, sugestões e conversas sobre o trabalho realizado.

Em especial aos Doutores Júlio César Sczancoski e Içamira Costa Nogueira por todo apoio e auxílio no desenvolvimento do projeto e pela amizade.

Aos Professores Doutor Máximo Siu Li, pelas medidas de Fotoluminescência, e Doutor Alzir Azevedo Batista, pelas medidas de IR-FT.

Aos técnicos de laboratório Rorivaldo Camargo e Ana Lúcia Oliveira pela realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Maria Madalena Tursi pelas medidas Difração de Raios X.

Às secretárias do LIEC de São Carlos: Daniela Caceta e Luma Garcia, e do PPGQ: Cristina Motta, Ariane Gonzalez, Luciani Silverio e Denise Lelis, por todo auxílio e disponibilidade.

Ao departamento de Química da UFSCar juntamente com o PPGQ.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto de Física da USP.

Aos professores da banca: Doutora Elaine Cristina Paris e Doutor Valmor R. Mastelaro.

À minha família: meu pai, Dilson Lemos dos Santos; minha mãe, Ana Rita Santana da Silva e meus irmãos, Gessica Santana Lemos e Dalton Souza Lemos.

A todos que de alguma forma contribuíram na elaboração deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Tipos de luminescência.....	8
TABELA 4.1 - Índices de confiabilidade do Refinamento para os cristais de α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{MxWO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$).....	36
TABELA 4.2: Coordenadas fracionárias (x, y e z) e ocupações atômicas para a amostra pura de α - Ag_2WO_4	37
TABELA 4.3: Coordenadas fracionárias (x, y e z) dos oxigênios para as amostras dopadas/substituídas.....	38
TABELA 4.4 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para os cristais de α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$	39
TABELA 4.5: Máximos das bandas de emissão relativos a Figura 4.7.....	46
TABELA 4.6 - Descoloração (%) e constantes de velocidade ajustadas para reações de pseudo primeira ordem.....	57

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1- Representação da estrutura do α -Ag₂WO₄, gerada pelo programa Diamond 3.0, a partir das informações das posições.....3
- FIGURA 1.2 - Tipo de excitações em termos da composição de spins para um par de elétrons: (a) estado fundamental singlete, (b) estado singlete excitado e (c) estado tripleto excitado.....8
- FIGURA 1.3 - Processos de decaimentos radiativo e não-radiativo.....9
- FIGURA 1.4 - Ilustração do Modelo da Banda Larga. (I) Estado inicial; (II) Excitação após incidência de radiação com comprimento de onda adequado; (III-IV) decaimento não-radiativo e (V) emissão FL e estado final.....11
- FIGURA 1.5 - Típica representação esquemática de um semicondutor fotocatalítico. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....16
- FIGURA 1.6 - Proposta do mecanismo de reação fotocatalítica para a degradação da Rodamina B (RhB) pelos cristais de (Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO₄. a) equilíbrio de adsorção-dessorção da solução RhB na superfície dos cristais, b) ativação da RhB* devido aos defeitos de superfície do cristal e dos *clusters* distorcidos [WO₄]_d^x e [WO₄]_o^x e c) distorções/defeitos na estrutura eletrônica promovem e geram elétrons (e⁻) e buracos (h⁺) no *bulk*.....18
- FIGURA 3.1 - Fotografia do sistema hidrotérmico de aquecimento por micro-ondas. (a) Sistema em funcionamento, (b) célula reacional e (c) copo reacional de teflon.....23
- FIGURA 3.2 - Ilustração do sistema para os ensaios fotocatalíticos da RhB.....28
- FIGURA 4.1 - Padrões de difração de Raios-X dos cristais de Ag₂WO₄ sintetizados à 50, 60, 70, 80 e 90°C.....30

- FIGURA 4.2 - Espectros FT-IR dos cristais de Ag_2WO_4 sintetizados à 50, 60, 70, 80 e 90°C.....32
- FIGURA 4.3 - Padrões de difração de Raios-X dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$). (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$33
- FIGURA 4.4 - Padrões de difração calculados no refinamento de Rietveld para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$). (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, de (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e de (f) a (i) $M = \text{Mg}$35
- FIGURA 4.5 - Espectroscopia FT-IR para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$40
- FIGURA 4.6 - Espectroscopia Raman para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$41
- FIGURA 4.7 - Espectroscopia Uv-vis para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, de (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e de (f) a (i) $M = \text{Mg}$44
- FIGURA 4.8: Espectroscopia de Fotoemissão para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$46
- FIGURA 4.9: Modelo para explicação da fotoluminescência do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$47
- FIGURA 4.10: Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$. a) e b) $x = 0$; (c) e (d) $x = 0,01$; (e) e (f) $x = 0,02$; (g) e (h) com $x = 0,04$ e (i) e (j) com $x = 0,08$49
- FIGURA 4.11: Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$. a) e b) $x = 0$; (c) e (d) $x = 0,01$; (e) e (f) $x = 0,02$; (g) e (h) com $x = 0,04$ e (i) e (j) com $x = 0,08$50

FIGURA 4.12: Estimativa do tamanho médio dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, de (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e de (f) a (i) $M = \text{Mg}$53

FIGURA 4.13: Absorbância da RhB sob radiação UV (254 nm). Espectro da RhB com catalisador $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$54

FIGURA 4.14 - Descoloração da solução de RhB *versus* o tempo para os cristais sintetizados. (a) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Zn. (b) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Mg.....55

FIGURA 4.15 - $\log(C/C_0)$ de RhB *versus* o tempo para as reações de descoloração da RhB. (a) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Zn. (b) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Mg.....56

RESUMO

Síntese e Estudo das Propriedades Fotoluminescentes e Fotocatalíticas dos Cristais de $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, (M = Mg ou Zn). O presente trabalho teve como objetivo a investigação das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas da fase alfa do tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) com substituição parcial dos íons Ag^+ por íons Mg^{2+} ou Zn^{2+} ($\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$; M = Mg^{2+} ou Zn^{2+} e x = 0; 0,01; 0,02; 0,04 ou 0,08). As amostras foram sintetizadas pelo método de Precipitação e posteriormente tratadas termicamente em um sistema hidrotérmico aquecido por micro-ondas. Os pós obtidos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, refinamento de Rietveld e pelas espectroscopias de espalhamento Raman e de absorção na região do infravermelho. A partir dessas caracterizações foi observada a formação apenas da fase ortorrômbica em todas as substituições. Os aspectos morfológicos foram analisados pela microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo e algumas mudanças no formato e no tamanho médio das partículas puderam ser notadas. A amostra pura apresentou partículas com formato de bastonetes de face hexagonal e comprimento médio de 1,23 μm . Por outro lado, as amostras substituídas com Mg^{2+} e Zn^{2+} , ambas para x = 0,08, apresentaram formatos de bastonetes de face quadrilateral, com comprimentos médios de 0,73 μm e 1,0 μm , respectivamente. As micrografias também revelaram que todas as amostras apresentam crescimento de Ag metálica em suas superfícies quando submetidas ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico. Quanto às propriedades ópticas, estas foram investigadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e por medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente. A partir das medidas de UV-vis foi possível constatar que a substituição de cátions Ag^+ por Mg^{2+} provocou pequenas alterações na energia do *band gap* óptico do material ($\sim 0,1$ eV). Com relação a fotoluminescência, não foram observadas alterações significativas no perfil da banda de emissão entre as amostras. Por último, foram

realizados ensaios fotocatalíticos com as amostras utilizando uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ do corante orgânico rodamina B. As análises desse experimento indicaram que todas as amostras apresentam baixa atividade fotocatalítica na descoloração do corante em questão. Pôde-se observar também que todas as amostras contendo íons substituintes apresentaram taxas de descoloração mais altas do que a amostra pura. A cinética para todas as reações de descoloração foi considerada como sendo processos de pseudo-primeira ordem.

ABSTRACT

Synthesis and Study of photoluminescence and photocatalytic properties of crystals $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, (M = Zn and Mg). The present study aimed to investigate the photoluminescence and photocatalytic properties of the alpha phase of silver tungstate ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) with partial substitution of Ag^+ ions by Mg^{2+} or Zn^{2+} ions ($\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$; M = Mg^{2+} or Zn^{2+} and $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$). The samples were synthesized by precipitation method and were subsequently heat treated in a hydrothermal system heated by microwave. The powders were structurally characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Based on these characterizations only the formation of the orthorhombic phase at all substitutions was observed. The morphology was analyzed by field-emission gun scanning electron microscopy and some changes in the format and in the average size of the particles could be recognized. The pure $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ presented rod-like shape with hexagonal face and length size of $1.23 \mu\text{m}$. On the other hand, the samples substituted with Zn^{2+} and Mg^{2+} ions, both for $x = 0.08$, presented rod-like shape with quadrangular face and length size of 0.73 and $1.0 \mu\text{m}$, respectively. The micrographs also showed that all samples show growth of Ag metallic on their surfaces when submitted to the electron microscope electron beam. Concerning the optical properties, these were investigated by ultraviolet-visible (UV-vis) electronic spectroscopy and photoluminescence measurements at room temperature. From measurements in the UV-vis it was found that the substitution of Ag^+ cations by Mg^{2+} cations caused small changes in the optical band gap energy of the material ($\sim 0.1 \text{ eV}$). With respect to measures photoluminescence, no significant changes were observed in the profile of the emission band between samples. Finally, photocatalytic tests were performed with the samples using a solution of rhodamine B ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$). The analyzes of this experiment indicated that all samples have a low photocatalytic activity of decolorization of the dye in question. It might also be noted that all

samples containing the substituents ions showed higher rates of discoloration of the dye than the pure sample. The kinetics of the reactions for all decolorization process were found to be pseudo first order.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Revisão Bibliográfica.....	3
1.2.1 Estruturas do Ag_2WO_4	3
1.2.2 Métodos de Síntese.....	4
1.2.2.1 Métodos de Síntese Top-down.....	4
1.2.2.2 Métodos de Síntese Bottom-up	5
1.2.2.3 Tratamento Térmico com Micro-ondas	6
1.2.3 Luminescência.....	7
1.2.3.1 Processos de Decaimento	9
1.2.3.2 Fotoluminescência	10
1.2.4 Dopagem/Substituição Parcial	12
1.2.5 Fotocatálise.....	13
1.2.5.1 Um Panorama Geral.....	13
1.2.5.2 Os Métodos POA's	13
1.2.5.3 Fotocatálise Heterogênea (FCH)	14
1.2.5.3.1 Modelo Típico da Literatura para Explicar a FCH	15
1.2.5.3.2 Modelo de Banda Larga para a FCH	17
2. OBJETIVOS.....	21

2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	22
3.1 Síntese dos Pós	22
3.1.1 Síntese do α -Ag ₂ WO ₄ Puro	22
3.1.2 Síntese dos α -Ag _{2-2x} M _x WO ₄ Dopados/Substituídos.....	23
3.2 Caracterizações das Amostras.....	24
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	24
3.2.2 Refinamento de Rietveld.....	25
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	25
3.2.4 Espectroscopia Raman (FT-Raman)	26
3.2.5 Espectroscopia Óptica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	27
3.2.6 Espectroscopia de Fotoemissão (FL)	27
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (FE-SEM)	28
3.2.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica (FC)	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Estudo Estrutural para Obtenção da Fase α -Ag ₂ WO ₄	29
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX).....	29
4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	31
4.2 Resultados e Discussão para as Substituições.....	33

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.2.2 Refinamento de Rietveld.....	34
4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	39
4.2.4 Espectroscopia Raman (FT-Raman)	40
4.2.5 Espectroscopia Óptica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	42
4.2.6 Fotoluminescência.....	46
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (FE-SEM)	48
4.2.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica	54
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Com o advento dos microprocessadores, a humanidade pode presenciar mais uma revolução industrial: a revolução técnico-científica [1]. Aquecida e impulsionada pela contínua demanda de mercado, essa revolução trouxe para o tempo presente a possibilidade de rápida difusão, dinamização e armazenamento massivo da informação [2]. A ciência, indubitavelmente sempre presente nas atividades humanas, ocupa uma função fundamental nesse processo contínuo do desenvolvimento humano. A revolução técnico-científica, por exemplo, em muito, só foi possível graças a descoberta de uma classe de compostos denominados de semicondutores. Como é sabido, os semicondutores são, do ponto de vista eletrônico, materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediárias entre aquelas inerentes aos isolantes e aos condutores [3]. Assim ao longo de décadas, a ciência têm estudado, desenvolvido e aperfeiçoado materiais (como os semicondutores) que apresentem propriedades tecnologicamente essenciais e atrativas tais como: mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, etc. [4-6].

Nessa perspectiva, o que se observa é uma grande demanda de mercado no sentido de que se desenvolvam tecnologias cada vez mais voltadas para áreas como a comunicação móvel. Uma evidência disso pode ser observada no desenvolvimento de dispositivos com alta capacidade de armazenamento (discos *Blu-Ray*) ou na utilização de luz fotônica em *Displays* [7,8]. Em ambos os casos, faz-se uso da fotoluminescência (FL), um tipo de propriedade óptica de fundamental importância capaz de funcionalizar, por exemplo, a leitura de dados em dispositivos ou até mesmo ser usado como adereços meramente estéticos (no caso dos *Displays*). Nos discos *Blu-Ray* a fotoluminescência, é aplicada como princípio básico de funcionamento para a leitura e gravação de informações em discos compactos [2].

Junto às tecnologias que surgem com o avanço da humanidade emergem também exigências energéticas e ambientais que impõem ou, pelo menos, sinalizam para compromissos relativos à otimização do consumo de energia bem como para o tratamento e diminuição de resíduos gerados [9]. Cuidados tais devem ser observados, pois no primeiro caso é notório que as fontes de energia, em geral, são limitadas e, portanto, gastos demasiados podem provocar sua escassez em algum aspecto e, no segundo caso, é sabido que poluentes, principalmente orgânicos, podem facilmente causar desequilíbrios ambientais e acarretar impactos ambientais catastróficos, o que também certamente implicará em algum tipo de escassez futura [10]. Desse modo, outra propriedade também crucial para o desenvolvimento ambientalmente amigável é a fotocatalise (FC) [11,12]. Tal propriedade, que consiste em um tipo específico de catálise cujo o catalisador atua na aceleração de uma fotorreação [11], vêm ganhando espaço no cenário científico e tem se mostrado uma tecnologia eficiente no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental [11,13,14].

A fim de contribuir para o desenvolvimento de tecnologias tanto no que diz respeito à FL quanto à FC, inúmeros materiais vêm sendo estudados. Desse modo, materiais como o tungstato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) tem ganhado atenção científica e suas propriedades tem sido o ponto de partida para novas discussões [15]. Apesar disso, ainda há poucos estudos sobre esse material. Uma vez que não foram encontrados quaisquer trabalhos relacionados à dopagem e/ou pequenas substituições nesse composto, o presente trabalho teve como marco inicial o estudo e a síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ a partir da inserção de cátions substituintes em sua matriz com o propósito de controlar as propriedades supracitadas.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Estruturas do Ag_2WO_4

O tungstato de prata, Ag_2WO_4 , é um óxido misto de fórmula química geral A_2BO_4 . É um composto polimorfo que apresenta três tipos de estruturas reticulares: ortorrômbica com grupo espacial Pn_2n , ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$); hexagonal com grupo espacial ainda não definido, possivelmente P6_3 ou $\text{P6}_3/\text{m}$, ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), e cúbica com grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, ($\lambda\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) [16]. Das três estruturas a fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é a mais estável e foi a partir dela que o presente trabalho foi desenvolvido. A Figura 1.1, logo abaixo, apresenta esquematicamente a estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

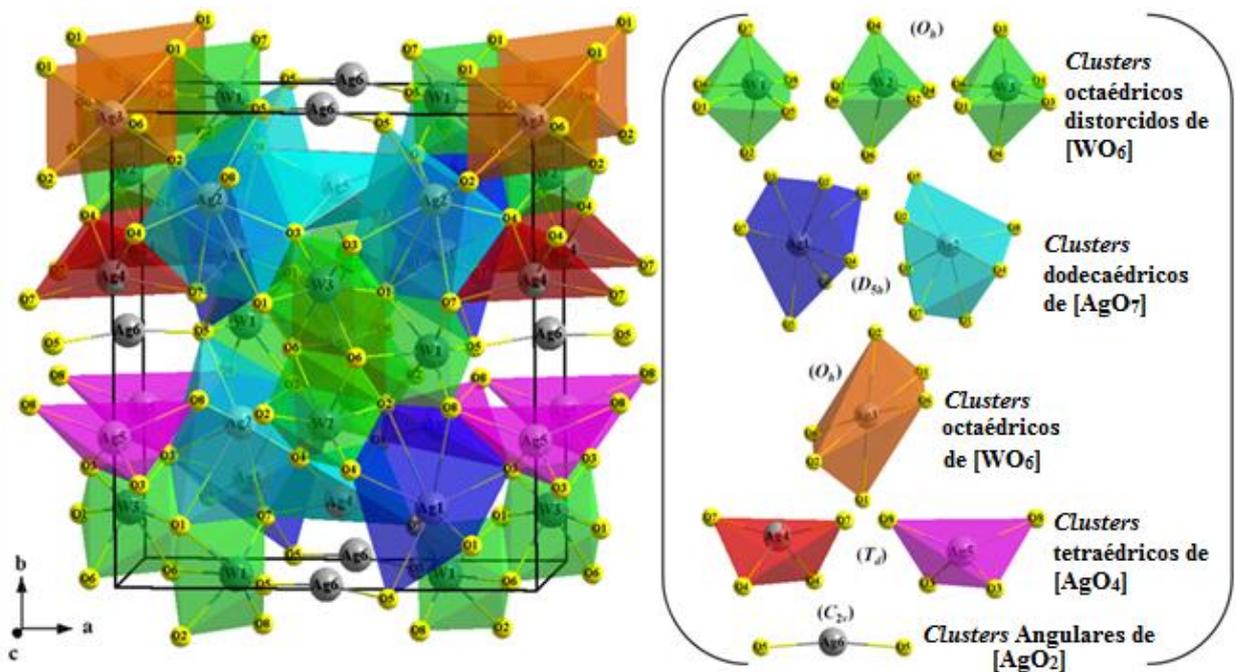


FIGURA 1.1. Representação da estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, gerada pelo programa Diamond 3.0, a partir das informações das posições.

Na estrutura (α)-ortorrômbica do Ag_2WO_4 todos os átomos de W (W_1, W_2 , e W_3) estão coordenados por seis átomos de O, com uma configuração poliédrica (6 vértices, 8 faces e 12 arestas). Os átomos de Ag_1 e Ag_2 são coordenados por sete átomos de O formando *clusters* de geometria dodecaédrica $[\text{AgO}_7]$. Estes *clusters* são poliedros de geometria bipirâmide pentagonal

irregular com grupo de simetria D_{5h} , que possuem 7 vértices, 10 faces e 15 arestas. Os átomos Ag_3 , ligados a seis átomos de O, $[AgO_6]$, formam *clusters* octaédricos distorcidos e poliedros do tipo octaédros distorcidos de simetria de grupo O_h com 6 vértices, oito faces e 12 arestas. Os átomos de Ag_4 e Ag_5 estão coordenados por quatro átomos de O, formando uma coordenação tetraédrica, $[AgO_4]$. Estes *clusters* são tetraedros distorcidos, com grupo de simetria T_d que possuem 4 vértices, 4 faces e 6 arestas. Por último, os átomos de Ag_6 , ligados a dois átomos de O, formam *clusters* $[AgO_2]$ angulares com grupo de simetria C_{2v} e com dois vértices [17].

O tungstato de prata pode também apresentar outros tipos de estequiometria, como por exemplo, $Ag_2W_2O_7$, de estrutura triclínica, com grupo espacial P^-_1 . Esse tipo de estrutura ainda é muito pouco conhecido e pode ser obtida por métodos de síntese tipo *top-down*, como reação do estado sólido [18].

1.2.2 Métodos de Síntese

Os métodos de síntese ou rotas sintéticas são um dos principais parâmetros de controle estrutural e morfológico na obtenção de um determinado material e/ou propriedade. Deste modo, inúmeros métodos têm sido desenvolvidos visando o controle de propriedades específicas, de acordo com o interesse em questão. Embora numerosos, os métodos de síntese podem ser classificados em basicamente dois grandes grupos: Os métodos de síntese *Top-down*, também conhecidos como métodos por vias secas, e os *Bottom-up*, também conhecidos como métodos por vias úmidas [19].

1.2.2.1 Métodos de Síntese Top-down

Os métodos *top-down*, são caracterizados pela utilização de técnicas físicas em que nanopartículas podem ser crescidas por litografia [20]. Outra maneira de crescimento dessas nanopartículas ocorre por meio da submissão destas à processos de abrasão ou moagem de alta energia até que as dimensões

de seus grãos sejam reduzidas à escala nanométrica. A reação de estado sólido (RES), por exemplo, utilizada na preparação de nanopartículas de tungstato, molibdatos e de certos tipos de ligas metálicas, é uma das metodologias *top-down* mais típicas. Esse tipo de técnica possibilita que quantidades apreciáveis de material sejam sintetizadas, o que a torna muito conveniente para a produção em larga escala. No entanto, a necessidade de grandes quantidades de energia, os longos tempos de processamento (até 200 horas), a larga distribuição do tamanho das partículas obtidas, a amorfização da superfície dos grãos ou de toda a amostra e/ou o corriqueiro aparecimento de fases secundárias tornam esse tipo de síntese cada vez menos utilizado [2,21-23].

1.2.2.2 Métodos de Síntese Bottom-up

Os métodos *bottom-up*, por sua vez, empregam técnicas químicas [20]. Nesse tipo de rota faz-se uso de precursores moleculares ou iônicos que são submetidos a um processo de nucleação e crescimento de partícula a fim de formar o material de interesse. Geralmente, a quantidade do produto obtido é limitada a poucos gramas, no entanto, essa rota permite maior controle tanto da composição química do material quanto da morfologia das partículas se comparado aos métodos *top-down*. Além disso, As rotas *bottom-up* requerem menor gasto energético e tempos menores de processamento. Alguns dos métodos que se enquadram como *bottom-up* e que podem ser destacados pela grande utilização são o método de Czochralski, a síntese de polimerização de complexos, as rotas hidrotérmicas e a precipitação simples [2,21,24]. Falaremos um pouco sobre esta última.

Certamente dentre os métodos *bottom-up* citados, a precipitação é o mais simples, o que atrai considerável interesse tanto dos cientistas como das indústrias devido ao baixo consumo de energia e custo, à possibilidade de produção em larga escala e ao alto rendimento [25].

A técnica da precipitação simples consiste na formação de um composto insolúvel em um meio cujos precursores são solubilizados separadamente e ao serem misturados reagem quimicamente formando o produto insolúvel, isto é, quantidades do material acima da constante de solubilidade (K_{ps}) do meio reacional.

Alguns cuidados básicos devem ser tomados com relação a técnica. Como o método é baseado na constante de solubilidade dos íons precursores, é necessário que se estabeleça condições de temperatura, pH e concentração para que esses íons não reajam hidroliticamente, caso a reação seja em meio aquoso, ou por algum outro tipo de solvólise [25].

1.2.2.3 Tratamento Térmico com Micro-ondas

A tecnologia de tratamento térmico por irradiação de micro-ondas é uma fonte de aquecimento não-convencional que tem interessado indústrias e pesquisadores no mundo todo. Vários processos, tais como a obtenção de materiais cerâmicos, a síntese de polímeros, processos de secagem e a decomposição de materiais tem usado esse método com êxito. Essa tecnologia é uma alternativa ao tratamento térmico convencional, pois no caso do aquecimento por micro-ondas, o gradiente de temperatura ocorre no sentido inverso ao observado no aquecimento convencional, isto é, no tratamento com micro-ondas a temperatura no interior do sistema é maior que na superfície. Além disso, esse gradiente pode ser reduzido substancialmente e o patamar de aquecimento é alcançado muito mais rapidamente. Basicamente são gerados dois tipos de efeitos quando se utiliza o aquecimento por micro-ondas: efeitos térmicos e não térmicos.

Efeitos térmicos podem resultar da agitação e fricção de íons ou moléculas causadas pelo mecanismo de polarização iônica e dipolar. O mecanismo de polarização funciona de acordo com a variação do campo elétrico e neste caso, o campo elétrico oscila a uma alta frequência. Os efeitos não-

térmicos podem resultar do aumento da taxa de difusão, da diminuição da energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em micro-regiões ou por relaxação dielétrica [26-29]. Nesse trabalho o aquecimento por micro-ondas foi utilizado após as reações de precipitação.

1.2.3 Luminescência

Como mencionado anteriormente, propriedades ópticas são de extremo interesse científico e tecnológico. No entanto, não é de hoje que os fenômenos ópticos instigam e fascinam o homem. Emissões luminescentes como os da aurora boreal, ou a luminescência de alguns insetos e animais ou mesmo a fosforescência de algumas plantas certamente foram as primeiras observações humanas acerca dessa propriedade. Existem registros antigos que relatam sobre a bioluminescência dos vagalumes há pelo menos 3000 anos [30]. O que inicialmente não passava de uma simples observação e fascínio, aos poucos, começou a ser investigado, comentado e discutido ao longo da história humana desde os filósofos mais antigos até os dias atuais [31].

A luminescência é um fenômeno presente em todos os estados físicos da matéria e que está relacionado à capacidade que determinados materiais apresentam em converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética cujo comprimento de onda da emissão compreenda as regiões ultravioleta, visível ou infravermelha (exceto radiação térmica) [24,32]. A luminescência é, portanto, um processo físico baseado na absorção e emissão de energia por elétrons que são promovidos para níveis de maior energia e, ao retornarem aos seus níveis iniciais, emitem radiação, geralmente luminosa. Como a luminescência depende de uma fonte inicial de excitação, tal processo pode ser classificado de acordo com o tipo de energia responsável pela excitação, como mostra a Tabela 1.1 [33].

TABELA 1.1 Tipos de luminescência [33].

Fonte de Excitação	Tipo de Luminescência
Por meio de reações químicas	Quimioluminescência
Reações químicas em organismos biológicos	Bioluminescência
A partir de tensões elétricas	Eletroluminescência
Por feixe de elétrons com alta energia	Catodolumnescência
Por meio de energia mecânica	Triboluminescência
Por meio de fótons	Fotoluminescência

Além da fonte de excitação, a luminescência pode também ser classificada de acordo com o tempo da emissão radiativa. Quando as transições eletrônicas no material não envolvem mudança de spin (elétrons apenas no estado singleto), o fenômeno é chamado de fluorescência e não dura mais que 10^{-5} segundos. Caso haja mudança de spin (de um estado singleto para tripleto), o fenômeno passa a ser chamado de fosforescência, podendo durar de 10^{-4} até vários segundos. A Figura 1.2 apresenta os tipos de excitação possíveis durante o processo luminescente [32].

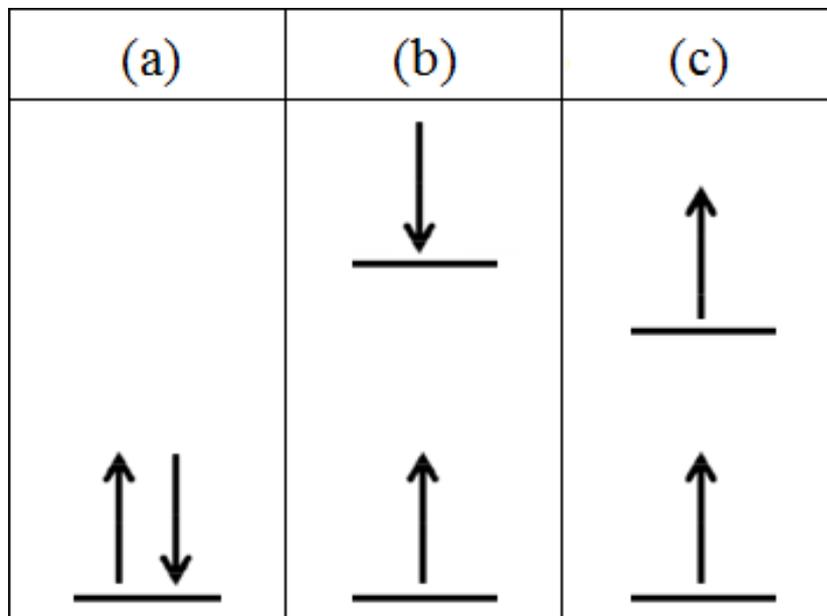


FIGURA 1.2: Tipo de excitações em termos da composição de spins para um par de elétrons: (a) estado fundamental singleto, (b) estado singleto excitado e (c) estado tripleto excitado. (Adaptado de [32])

1.2.3.1 Processos de Decaimento

Até o momento discorreu-se sobre processos cujo decaimento do elétron sempre acontece de forma radiativa. No entanto, durante a etapa de decaimento, o processo de recombinação/relaxação dos elétrons também pode ocorrer de maneira não-radiativa e esses dois tipos de decaimento são competitivos. Quando o decaimento dos elétrons ocorre de forma radiativa, significa que a distancia energética entre os dois níveis em que ocorreu o decaimento é suficientemente grande e, dessa maneira, as recombinações resultarão na liberação da energia sob a forma de fótons. De modo contrário, se a recombinação não-radiativa ocorre, significa que o intervalo de energia do decaimento é muito pequeno. Assim, ao invés da luminescência, ocorrerá a dissipação térmica da energia para a rede cristalina via excitação de fônons [24]. A Figura 1.3 ilustra os dois tipos de decaimento.

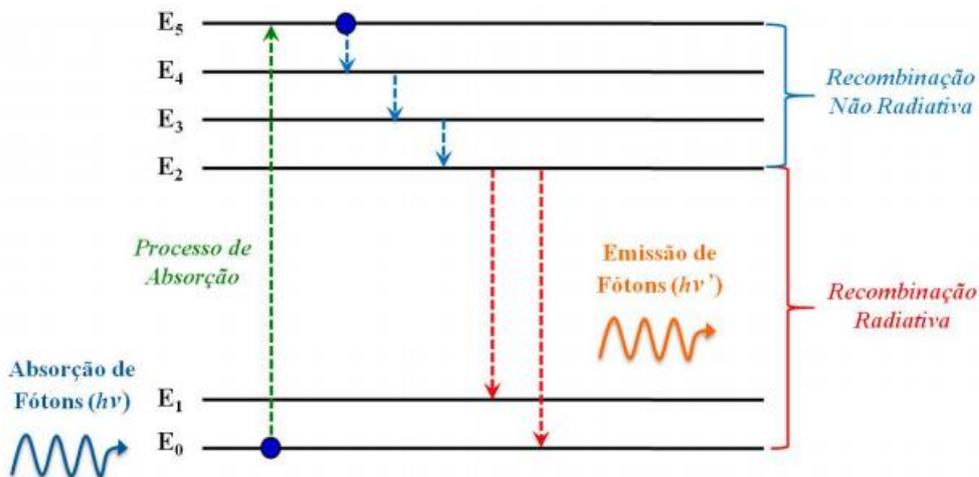


FIGURA 1.3: Processos de decaimentos radiativo e não-radiativo (Adaptado de [2]).

Nos processos de decaimento da Figura 1.3 E₀ representa o nível fundamental de energia e os demais níveis (de E₁ a E₅) correspondem aos níveis excitados. Na condição mais fundamental possível apenas o nível E₀ é populado. Quando os elétrons são excitados por uma energia mínima suficiente, ($E_{\text{min.}} = E_5 - E_0$), ocorre a ocupação do nível E₅. Como se pode notar, os intervalos de energia entre os níveis E₅ e E₄, E₄ e E₃ ou E₃ e E₂ são muito pequenos. Assim

quando o decaimento dos elétrons ocorre entre esses níveis, há um pequeno intervalo de energia e , desse modo, ocorrerá um decaimento não-radiativo, sendo a energia dissipada sob a forma de vibração e/ou aquecimento da rede cristalina. Por outro lado, quando o decaimento ocorre entre os níveis de E_2 para E_1 ou de E_2 para E_0 há um grande intervalo de separação entre os níveis excitado e fundamental e o decaimento é radiativo [34]. Em suma, existe um valor crítico de separação de níveis que determinará se o decaimento será radiativo ou não. Caso a separação entre dois níveis adjacentes seja maior do que esse valor crítico haverá decaimento radiativo, do contrário, o decaimento será não-radiativo [24].

1.2.3.2 Fotoluminescência

Como já mencionado, um dos tipos de luminescência mais importantes, principalmente no que diz respeito às aplicações tecnológicas, é a fotoluminescência. Além de ser muito útil em termos de suas aplicações, essa propriedade pode fornecer informações muito interessantes acerca dos defeitos estruturais e da formação de estados localizados na banda proibida do material fotoexcitado. Após a descoberta da fotoluminescência à temperatura ambiente em inúmeros materiais, vários modelos surgiram para tentar explicá-la [33,35,36]. Um modelo hoje em dia bastante consolidado na literatura é o modelo da banda larga [37].

De acordo com esse modelo (Figura 1.4) existem estados vazios e preenchidos localizados na região proibida. Esses estados correspondem a níveis de energia intermediários às bandas de valência e de condução e são criados pelas deformações e torções estruturais dos clusters formadores e/ou modificadores de rede. A quebra de simetria desses clusters provoca uma distribuição aleatória e heterogênea de cargas na estrutura cristalina do material e como consequência, estados energéticos localizados na região proibida são formados. Como esse modelo considera que o surgimento dos estados

intermediários é causado pelas deformações e torções estruturais dos clusters, pressupõe-se, portanto, que esses estados já existam antes de qualquer tipo de excitação externa. Os estados intermediários possuem atração eletrostática suficiente para capturar os elétrons e qualquer excitação decorrente promoverá o elétron aprisionado de uma condição já excitada para uma ainda mais excitada. Durante o decaimento, a emissão dos fótons a partir dos elétrons em diferentes estados de energia gera um espectro de FL de banda larga, podendo este compreender uma parte do espectro visível ou todo ele.

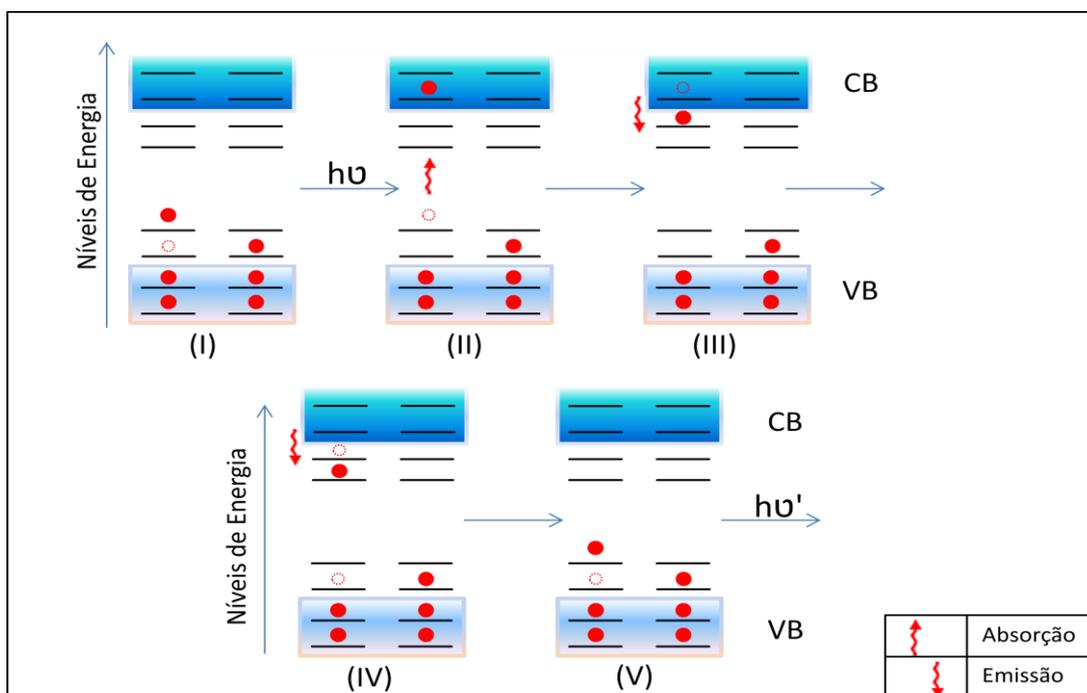


FIGURA 1.4: Ilustração do Modelo da Banda Larga. (I) Estado inicial; (II) Excitação após incidência de radiação com comprimento de onda adequado; (III-IV) decaimento não-radiativo e (V) emissão FL e estado final. (adaptado de [24]).

Ao longo dos anos a FL tem sido muito estudada nos tungstatos [38-42]. No entanto, especificamente no tungstato de prata, tal propriedade é uma descoberta recente. O primeiro estudo encontrado na literatura à respeito da FL desse material foi realizado por Cavalcante e colaboradores [17]. Nesse trabalho os autores estudaram a FL do α - Ag_2WO_4 puro sintetizado por diferentes métodos de síntese e observaram que esse material possui uma banda de emissão em todo o espectro visível. Em um trabalho mais recente, Longo e colaboradores

observaram que a banda de emissão do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ocorre predominantemente na região do azul, com um máximo de emissão por volta de 450 nm [43].

1.2.4 Dopagem/Substituição Parcial

A fotoluminescência, na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve defeitos estruturais como vacâncias, distorções ou tensões das ligações. Estes defeitos, por sua vez, dependem da própria natureza dos estados eletrônicos do sólido ou de imperfeições causadas por impurezas. Quando causados por impurezas, os defeitos estruturais possuem origem geralmente química, mas existem vários mecanismos para a geração desses defeitos e os mecanismos dependem da natureza da impureza. Alguns defeitos estruturais podem ser gerados, por exemplo, pela inserção de átomos doadores ou receptores de elétrons. No primeiro caso, os defeitos são ocasionados por átomos inseridos na matriz do cristal capazes de contribuir com elétrons extras na banda de condução. No segundo caso, os defeitos são provocados por átomos com deficiência de elétrons e a presença desse tipo de elemento colaborará com a formação buracos extras na banda de valência do semiconductor [44].

Há ainda uma terceira configuração de defeito estrutural, também gerado quimicamente, cujos defeitos gerados na matriz estão relacionados à própria presença de átomos diferentes daqueles que formam a rede cristalina pura. Nesse tipo de defeito, ‘átomos estranhos’ são incorporados ao cristal de forma substitucional e/ou de forma intersticial e as consequências quanto a formação de defeitos se darão pelo simples fato dos átomos incorporados possuírem densidade eletrônica diferente daqueles que formam a matriz [45].

Em todos os casos descritos anteriormente a criação de defeitos estruturais gerados quimicamente pode ser caracterizada como sendo processos de dopagem ou substituição parcial, isto é, procedimentos nos quais pequenas quantidades de átomos estranhos são introduzidas à estrutura de uma substância ou material [46]. Assim, convencidos de que os defeitos de estrutura estão

intimamente relacionados com a emissão fotônica, uma das propostas desse trabalho foi estudar a influencia de algumas substituições/substituições nessa propriedade utilizando a matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

1.2.5 Fotocatálise

1.2.5.1 Um Panorama Geral

A indústria têxtil sem dúvida desempenha um papel importante na economia mundial. No Brasil, por exemplo, esse setor movimentou em 2006 cerca de 660 milhões de dólares [47]. No entanto, de dimensão igual ou superior é o impacto que este segmento representa para o meio ambiente. As manufaturas de cosméticos, de couro, de papel, têxteis, entre outras, utilizam grandes quantidades de corantes e pigmentos, consumindo água limpa nos seus processos de produção, o que os tornam conhecidos pelas altas cargas de poluentes, constituídas principalmente de corantes, surfactantes e compostos orgânicos e inorgânicos [48]. Estima-se que 15 a 20% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese [48,49].

De acordo com a literatura, os corantes, além de contribuírem para a poluição dos recursos hídricos, interferirem negativamente no metabolismo fotossintético de plantas aquáticas e apresentarem potencial carcinogênico, possuem alta estabilidade química e fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta, o que faz dos corantes uma classe de compostos orgânicos de difícil degradação [50]. Nesse sentido, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos acerca desses problemas supracitados e é nesse contexto que a fotocatalise ganha um profundo e importante significado.

1.2.5.2 Os Métodos POA's

Ao longo dos anos métodos como o do tratamento biológico direto, filtração, sedimentação, adsorção por carvão ativado, dentre outros, foram estudados no tratamento de águas residuais, contudo a utilização destes mostrou-

se insatisfatória [49-51]. Outro grupo de técnicas estudados foi a oxidação química pelo uso ozonização, peroxidação e oxidação por permanganato. Mais eficazes do que anteriores, essas técnicas foram razoavelmente eficientes na descoloração e diminuição da quantidade de carbono orgânico total de águas residuais. Contudo, a ozonização simples e a peroxidação não são satisfatoriamente viáveis para o uso prático. A oxidação a partir do permanganato, por exemplo, que possui uma das mais rápidas velocidades de degradação, infelizmente deixa quantidades consideráveis de sais de manganês em solução, formadas como subproduto, o que o torna muitas vezes um poluente secundário [52]. Dessa maneira, um grande esforço ao longo de décadas foi realizado a fim de que se melhorassem os processos oxidativos. Surgem assim os denominados processos oxidativos avançados POA's.

Os POA's se caracterizam pela geração do radical hidroxila (OH), uma espécie extremamente oxidante, com um potencial de redução padrão de $E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$, capaz de promover a degradação de uma grande variedade de compostos poluentes. Entre os processos mais conhecidos pode-se citar a ozonização (não simples), o peróxido de hidrogênio, a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton) e a fotodegradação de corantes catalisada por semicondutores [53].

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, no qual os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem o auxílio de radiação ultravioleta. Entre POA's, a catálise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas duas décadas e por fazer parte do escopo deste trabalho daremos maior atenção a ela.

1.2.5.3 Fotocatálise Heterogênea (FCH)

A fotocatálise heterogênea surgiu na década de 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas para a produção de combustíveis a partir da conversão da energia solar em química.

Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda [54]. descreveu a geração de H_2 e O_2 a partir oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica. Desde então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos [53].

Na década seguinte, em 1983, Pruden e Ollis descobriram a possibilidade de aplicação da fotocatalise na descontaminação da água. Nesse estudo, eles obtiveram a mineralização completa do tricloroetileno [55] do e triclorometano (clorofórmio) [56] sob irradiação da suspensão de TiO_2 . A partir de então, devido a sua potencialidade de aplicação na degradação de poluentes orgânicos, a fotodegradação catalisada por semicondutores tem sido alvo de inúmeras pesquisas mundialmente. Por causa desse interesse, muitas explicações relativas aos mecanismos de formação dos grupos radicalares foram propostas.

1.2.5.3.1 Modelo Típico da Literatura para Explicar a FCH

Atualmente o modelo mais descrito e aceito na literatura aponta que a atividade fotocatalítica do TiO_2 (e dos semicondutores de modo geral) é o resultado da formação de transportadores de carga foto gerados (par elétron-buraco). Esses transportadores de carga são gerados quando o semicondutor é ativado por meio de alguma fonte de radiação inicial como, por exemplo, a luz UV. Quando os elétrons do semicondutor são irradiados com energia igual ou superior a do seu *band gap*, os elétrons da BV são promovidos para a banda de condução e em decorrência disso o par elétron-buraco é formado. Os buracos gerados estão situados na banda de valência e reagem com as moléculas de água adsorvidas, formando radicais hidroxila ($\bullet OH$). Os elétrons promovidos para a banda de condução, por sua vez, participam dos processos de redução do oxigênio molecular (O_2) gerando ânions radicais superóxidos ($O_2\bullet^-$). A Figura 1.5 ilustra o modelo descrito [53,57,58].

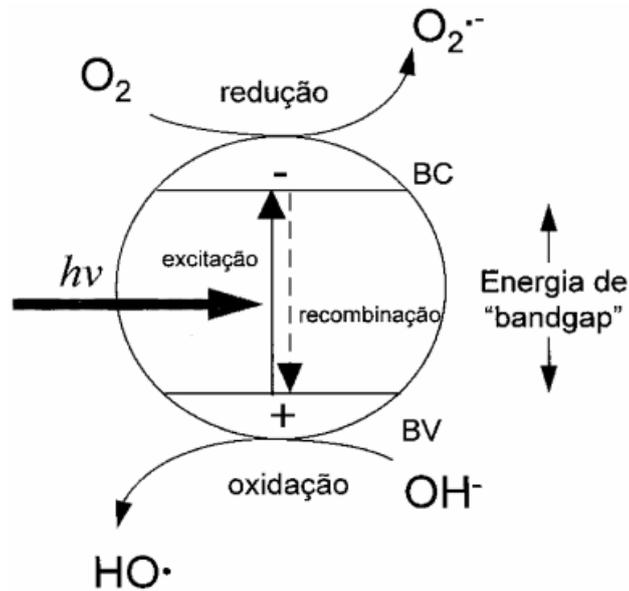
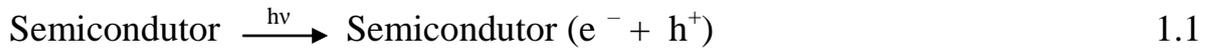


FIGURA 1.5: Típica representação esquemática de um semicondutor fotocatalítico. BV: banda de valência; BC: banda de condução [53].

Em termos de equação química, as reações para cada uma das etapas mencionadas anteriormente podem ser descritas da seguinte forma:

1. *Formação do par elétron-buraco a partir da incidência de fótons:*



2. *Reações de oxidação (BV):*



3. *Reações de redução (BC):*



4. *Reestabelecimento do catalisador:*



5. *Reação de degradação do poluente orgânico a partir dos radicais:*



Em que “ $h\nu$ ”, “ h^{+} ” e “ e^{-} ” são as representações de energia do fóton, buraco e elétron, respectivamente.

O modelo descrito acima explica de forma satisfatória a formação dos grupos radicalares, no entanto, ele não leva em consideração a existência de níveis intermediários entre a BV e a BC, o que implica que tal proposta segue o antigo modelo de formação elétron-buraco sugerido por Blasse [33], isto é, um modelo que não explica como o decaimento na recombinação do elétron pode gerar um espectro fotoluminescente de banda larga em várias matérias.

Nesse sentido, outro modelo que surge para explicar o mecanismo de formação dos grupos radicalares, agora levando em consideração os níveis intermediários de energia e a excitação dos elétrons, ambos já pré-existentes no semicondutor, é o modelo proposto por Cavalcante e colaboradores [6].

1.2.5.3.2 Modelo de Banda Larga para a FCH

No modelo que CAVALCANTE e colaboradores sugerem [6], o semicondutor utilizado foi o $(Ba_{1-x}Pr_x)WO_4$ e a atividade fotocatalítica acontece devido ao ordenamento/desordenamento dos *clusters* do material. Assim como no modelo de banda larga, assume-se que inicialmente antes da radiação UV chegar ao sistema, o semicondutor já possui níveis excitados. Esse fenômeno é provocado pela existência de defeitos intrínsecos, relativos às distorções nos *clusters* que compõem o material. Esses defeitos são capazes de polarizar a rede e permitir transições eletrônicas entre os *clusters* desordenados $[WO_4]_d/[(Ba,Pr)O_8]_d$ e os *clusters* ordenados $[WO_4]_o/[(Ba,Pr)O_8]_o$ [59]. Contudo, é necessário que o sistema alcance primeiramente um estado de equilíbrio adsorção/dessorção entre a solução do corante e o catalisador, como mostra a Figura 1.6a) e 1.6b).

Assim, ocorrido o equilíbrio adsorção/dessorção, as distorções/defeitos na estrutura eletrônica promovem e geram elétrons (e^-) e buracos (h^+) no *bulk*, (Figura 1.6c)) e a incidência de fótons, pela luz UV, intensifica o processo. Os *clusters* $[WO_4]_d$ adsorvem e ativam a Rodamina (RhB*) e a água (H_2O) na banda de valência para formar radicais RhB^* e OH^* , respectivamente. Por outro lado, os *clusters* $[WO_4]_o$ reagem com O_2 para formar superóxidos ($O_2^{\cdot-}$) na banda de condução.

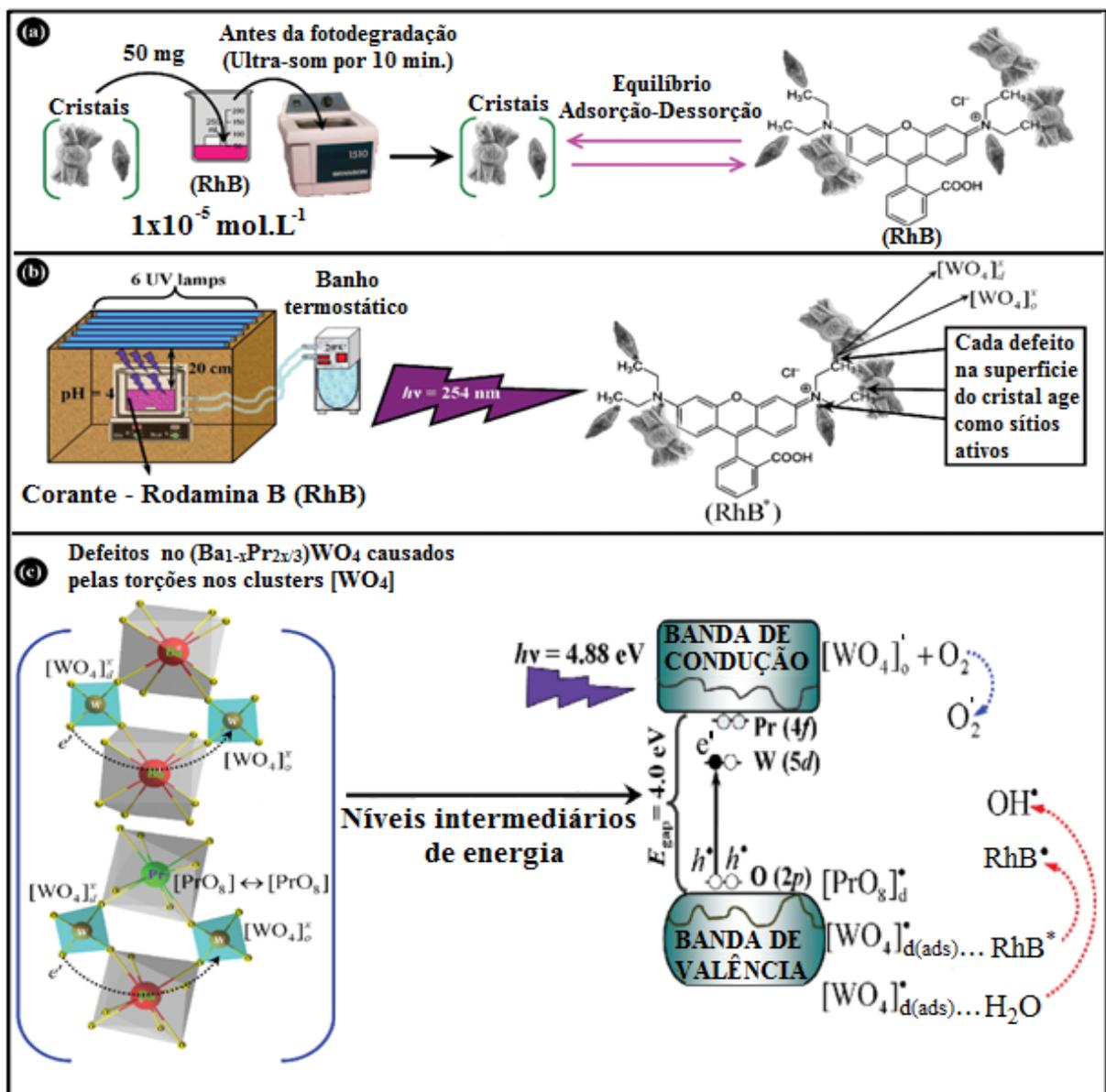


FIGURA 1.6: Proposta do mecanismo de reação fotocatalítica para a degradação da Rodamina B (RhB) pelos cristais de $(Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO_4$. a) equilíbrio de adsorção-dessorção da solução RhB na superfície dos cristais, b) ativação da RhB* devido aos defeitos de superfície do cristal e dos *clusters* distorcidos

$[WO_4]_d^x$ e $[WO_4]_o^x$ e c) distorções/defeitos na estrutura eletrônica promovem e geram elétrons (e^-) e buracos (h^+) no *bulk* (modificado) [6].

As reações de 1.6 a 1.15 demonstram o mecanismo proposto em termos de reações.

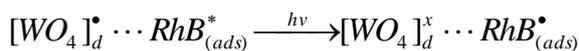


Na equação química 1.7 $[WO_4]_d^\bullet$ representam *clusters* desordenados carregados positivamente e localizados em níveis intermediários de energia um pouco acima da banda de valência. Os $[WO_4]_o'$ representam *clusters* ordenados carregados negativamente e estão localizados em níveis intermediários de energia situados um pouco abaixo da banda de condução.

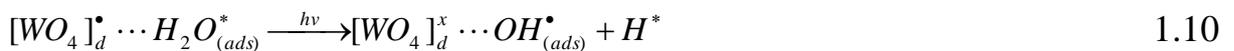
Além disso, o corante a ser degradado (por exemplo, a Rodamina B, RhB) é excitado pela luz UV como mostra a equação 1.8.



Numa etapa seguinte, devido à presença dos níveis intermediários de energia entre BV e a BC, a incidência da luz UV promove a excitação de vários elétrons da BV para a BC. Esse processo permite a formação do par elétron-buraco dentro do *band gap*, (como mostrado na Figura 1.6c)). Durante a fotoexcitação espécies como $[WO_4]_d^\bullet$ interagem com as moléculas do corante e da água adsorvidas. Essa possível etapa é apresentada pelas equações 1.9 –1.10:



1.9



A espécie H^* formada na reação 1.10 tende a reagir com os *clusters* desordenados $[WO_4]_d^\bullet$ e $[BaO_8]_d^\bullet$ para formar íons H^+ , enquanto os *clusters*

ordenados $[WO_4]_o'$ e $[BaO_8]_o'$ tendem a interagir com moléculas de $O_{2(ads)}$, como exemplificado nas equações 1.11, 1.12, 1.13 e 1.14.



ou



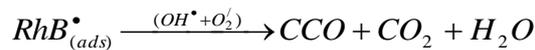
e



ou



Esses ciclos ocorrem continuamente enquanto o sistema está sob radiação UV. Após vários ciclos de foto-oxidação, ocorre a degradação do corante pelas espécies oxidantes formadas, como mostra a equação química 1.15.



1.15

Na equação 1.15, o produto CCO está relacionado a compostos orgânicos incolores resultantes da degradação.

Desse modo, o modelo proposto sugere que os clusters dos formadores e modificadores de rede de um cristal (neste caso os $[WO_4]_d^*$ e $[Ba, PrO_8]_d^*$) exercem um papel fundamental no processo de geração de espécies radiculares responsáveis pela degradação de corantes orgânicos como a Rodamina B em sistemas aquosos. Para explicar os ensaios fotocatalíticos desenvolvidos nessa dissertação utilizaremos esse modelo [6,59].

Dessa maneira, convencidos de que os defeitos estruturais também estão intimamente relacionados com a atividade fotocatalítica na degradação de

compostos orgânicos [60], a segunda proposta do presente trabalho foi estudar a influencia de alguns dopantes nessa propriedade utilizando, assim como no caso da primeira proposta, a matriz do α - Ag_2WO_4 .

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

A presente investigação teve como objetivo central sintetizar e estudar as propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas resultantes dos cristais de $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$ e $M = \text{Mg}$ ou Zn).

Este projeto também vislumbrou alcançar alguns objetivos específicos.

2.2 Específicos

Dentre os objetivos específicos propostos para esse trabalho incluiu-se:

- Verificar a influência das diferentes porcentagens de dopagem (tanto de Mg como de Zn) sobre o tamanho e forma dos cristais obtidos;
- Analisar as propriedades de fotoemissão dos cristais na região visível;
- Investigar o potencial fotocatalítico na degradação de soluções aquosas de Rodamina B.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental desse trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte será apresentado o método de síntese utilizado na obtenção dos cristais de $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$. A segunda parte desse trabalho está reservada à descrição de cada uma das técnicas utilizadas nas caracterizações estruturais, morfológicas, óticas e fotocatalíticas.

3.1 Síntese das Amostras

As amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4(\text{s})$ foram sintetizadas pelo método de precipitação simples em meio aquoso. Inicialmente será descrita a síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro. O preparo dos pós dopados será detalhado posteriormente.

3.1.1 Síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ Puro

50 mL de uma solução 2×10^{-3} Molar de tungstato (IV) de sódio di-hidrato ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) e 50 mL de uma solução 4×10^{-3} Molar de nitrato de prata (I) (AgNO_3 , $\geq 99,0\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) foram preparadas em água deionizada separadamente. A primeira solução, contendo os íons Na^+ e WO_4^{2-} , e a segunda, contendo os íons Ag^+ e NO_3^- , foram aquecidas separadamente a 80°C e posteriormente misturadas. Manteve-se a mistura reacional a 80°C por 10 minutos e depois disso o precipitado formado foi submetido a um tratamento térmico numa célula hidrotérmica aquecida por um forno de micro-ondas. A célula hidrotérmica foi aquecida até 130°C a uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Esse patamar foi mantido durante 1 hora. O sistema de micro-ondas utilizado foi construído a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W, (Ver Figura 3.1) [61].

Por fim, o pó obtido foi lavado (cinco vezes com água destilada e uma com acetona Synth, 99%) e levado para uma estufa à 70°C por 4 horas. Todas as lavagens foram realizadas com o auxílio de uma centrifuga operando a 8000 rpm durante 5 minutos.



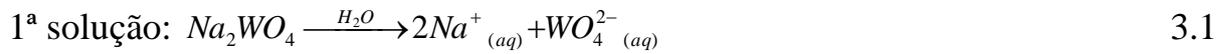
FIGURA 3.1: Fotografia do sistema hidrotérmico de aquecimento por micro-ondas. (a) Sistema em funcionamento, (b) célula reacional e (c) copo reacional de teflon (adaptado de [2]).

3.1.2 Síntese dos α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ Dopados/Substituídos

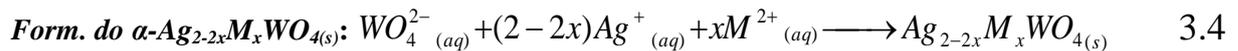
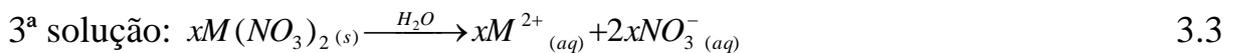
Para a síntese das amostras dopadas/substituídas, o preparo foi realizado de forma análoga à síntese do tungstato de prata puro, exceto pela solução de nitrato de prata, que teve que ser preparada de acordo com a fração molar de substituição pretendida, (cada íon Zn^{2+} ou Mg^{2+} substitui 2 íons de Ag^+). Foram feitas substituições no α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ para valores de $x = 0,01$; $0,02$; $0,04$ e $0,08$. Os precursores utilizados para fornecer os íon Zn^{2+} e Mg^{2+} foram o nitrato de Zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,999\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) e o nitrato de magnésio di-hidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,999\%$ de pureza, Sigma-Aldrich), respectivamente. A solução final do modificador de rede, isto é, a solução contendo os íons $\text{Ag}^+ + \text{M}^{2+}$ e NO_3^- , sempre apresentava um volume final de 50 mL e o balanço estequiométrico foi realizado levando em consideração a carga dos cátions (CC) na solução:

$$[\text{CC}] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = (2 - 2X)[\text{Ag}^+] + X[\text{M}^{2+}]$$

As reações de dissolução dos precursores e de formação dos pós são descritas pelas equações logo a seguir:



3.2



3.2 Caracterização das Amostras

Na caracterização dos pós foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Refinamento de Rietveld, Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis), Espectroscopia de fotoemissão (FL), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), e Ensaio de Fotocatálise (FC).

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A identificação da fase estrutural dos cristais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 150 mA e a radiação utilizada para as medidas foi a do cobre-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas foi de 0,02 %/s e o intervalo de 2θ foi de 10° até 80° . Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic

Crystal Structure Database). Para o cálculo do refinamento de Rietveld foi utilizada uma rotina com 2θ variando de 10 à 110° , a um passo de $0,02^\circ$ e com um tempo de contagem de 8s por ponto.

3.2.2 Refinamento de Rietveld

O Método do refinamento de Rietveld é uma ferramenta muito útil no que diz respeito à interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. Esse Método é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [62]. Nesse trabalho, o refinamento foi utilizado para determinar fases cristalográficas e verificar possíveis alterações nos parâmetros de rede, nos deslocamentos atômicos e nas posições atômicas. O programa utilizado no refinamento foi o GSAS (General Structure Analysis System) [63] e a interface gráfica foi o EXPGUI [64].

Foram refinados os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria e parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, fatores de temperatura, ocupações, posições e deslocamentos atômicos). Para avaliar a qualidade do refinamento alguns indicadores foram analisados. Esses indicadores são os índices de confiabilidade: R_{wp} , R_{exp} , X^2 e R_{bragg} . R_{wp} corresponde ao índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil, R_{exp} é relativo ao valor estatístico de R_{wp} , X^2 é o cociente da razão entre $(R_{wp}/R_{exp})^{1/2}$ e está associado ao fator de convergência e R_{bragg} indica a qualidade do modelo estrutural.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A técnica de absorção na região do infravermelho foi utilizada na identificação das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção,

deformação e vibração dos átomos constituintes dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_{4(s)}$. No caso de sólidos há um grande número de bandas e cada uma corresponde a um tipo de vibração específica da rede cristalina. Para realizar as caracterizações na região do infravermelho, os pós foram desagregados em um almofariz e misturados ao brometo de potássio previamente seco que foi utilizado como padrão para fazer as pastilhas. O espectrômetro utilizado para a obtenção dos espectros foi um modelo MB-102 (Bomem-Michelson FT) programado em modo de transmissão. Os espectros foram obtidos na região entre 200 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para confeccionar as pastilhas as amostras foram misturadas com o brometo de potássio (KBr) na proporção 1/100, amostra/padrão.

3.2.4 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pelos materiais. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente. Essa diferença corresponde a energia necessária para promover a vibração da rede e como cada composto possui vibrações características, essa técnica nos fornece a assinatura do material, o que significa identificá-lo. A espectroscopia Raman é complementar ao DRX, pois ela é capaz de fornecer informações sobre mudanças estruturais de ordem local em um dado material.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha), equipado com um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) operado em 100 mW. As medidas foram coletadas na região de 20 a 1200 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.5 Espectroscopia Óptica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-vis fornece informações estruturais em termos do grau de organização a curta e média distância pela estimativa do valor do *band gap* óptico (E_{gap}) do material. As medidas de espectroscopia UV-vis dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. Um porta-amostra específico foi empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência e o *band gap* de cada amostra foi determinado utilizando a equação proposta por Wood e Tauc [65].

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^\gamma \quad 3.5$$

$$h\nu\alpha = C_1(h\nu - E_{gap})^\gamma \quad 3.6$$

sendo, h a constante de Planck, ν a frequência, α a absorvância, E_{gap} a energia de “banda de gap” óptico, C_1 a constante de proporcionalidade e γ a constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas.

3.2.6 Espectroscopia de Fotoemissão (FL)

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural a curta e média distância nos materiais. As medidas de fotoluminescência (FL) foram realizadas à temperatura ambiente através de um monocromador (Thermal Jarrel-Ash Monospec-27) acoplado com uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão) e um duplo monocromador (Jobin-Yvon-U1000) que está diretamente acoplado a um sistema de contagem de fótons. Um laser de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) com comprimento de onda de 350 nm foi utilizado como fonte de excitação e a sua potência máxima de saída foi mantida em 500 mW. Após passar pelo chopper óptico, a potência do laser foi reduzida e mantida a 40 mW nas amostras.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (FE-SEM)

Nos materiais sólidos, além da composição química e da estrutura cristalina, a forma e o tamanho dos cristais são de grande relevância e podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físico-químicas dos materiais. Para poder estimar com precisão a microestrutura obtida dos cristais sintetizados foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. As medidas foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha).

As amostras foram preparadas a partir da adição de cerca de 1 mg de cada pó em 10 mL de acetona. Para ajuda na dispersão dos pós foi utilizado um aparelho de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota de cada suspensão foi gotejada sobre um substrato de Silício (Si) fixado em um porta amostra de alumínio por fita de carbono. Após a evaporação do solvente, foi utilizada tinta prata, como contato elétrico entre a superfície a ser analisada e o porta amostra.

3.2.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica (FC)

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados a partir da dispersão de 50 mg de cada pó de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ em 50 mL de uma solução 1×10^{-5} Molar de rodamina B. As suspensões foram ultra-sonorizadas por 5 minutos e depois disso levadas à caixa fotocatalítica. A caixa possui 6 lâmpadas de luz ultravioleta com 15 W potência cada. A cada 40 minutos 1 alíquota de 1 mL foi coletada. As alíquotas foram diluídas em um balão volumétrico de 10 mL e centrifugadas por 5 minutos a 5000 rpm. Posteriormente os máximos da banda absorção das alíquotas diluídas foram analisados em um espectrômetro UV-vis.

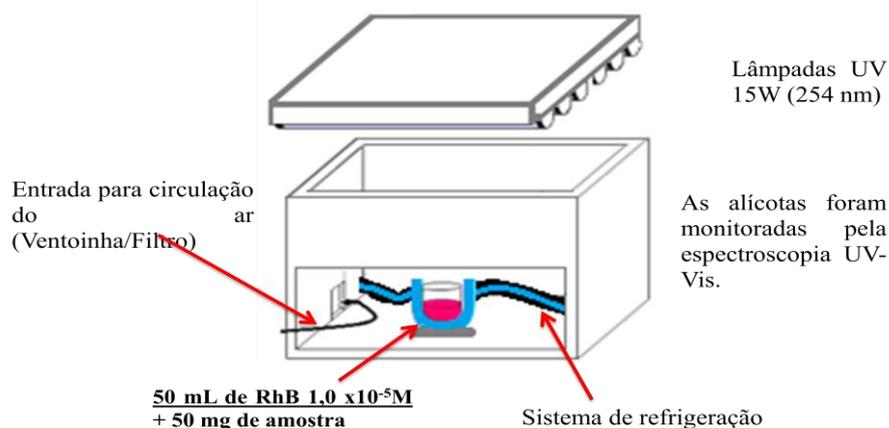


FIGURA 3.2: Ilustração do sistema para os ensaios fotocatalíticos (Adaptado).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações obtidas a partir da síntese dos pós. Foram sintetizadas 9 amostras, sendo 4 substituições com Zn e 4 com Mg, ambas com valores $x = 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$ ou $1, 2, 4$ e 8% de substituição, e a amostra pura, com $x = 0$.

A discussão dos resultados das duas substituições será apresentada conjuntamente. No entanto antes da discussão das substituições propriamente será feita uma breve discussão acerca do estudo de temperatura de precipitação, realizado para o estabelecimento das condições de obtenção da fase ortorrômbica do Ag_2WO_4 .

4.1 Estudo Estrutural para Obtenção da Fase α - Ag_2WO_4 .

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A fase ortorrômbica do Ag_2WO_4 pode ser obtida pelo método de precipitação simples com sucesso. No entanto, quando realizada a baixas temperaturas (próximo à temperatura ambiente) esse tipo de síntese privilegia a formação de outras fases como a hexagonal e a cúbica. Desse modo, foram realizadas sínteses em cinco temperaturas diferentes ($50, 60, 70, 80$ e $90^\circ C$) a fim de conseguir estabelecer uma condição cuja fase ortorrômbica pudesse ser isolada. Após a precipitação essas cinco amostras foram submetidas ao

tratamento hidrotérmal com aquecimento por micro-ondas (como descrito nos procedimentos experimentais). O resultado dos difratogramas para as amostras obtidas nas cinco condições é apresentado a seguir, na Figura 4.1.

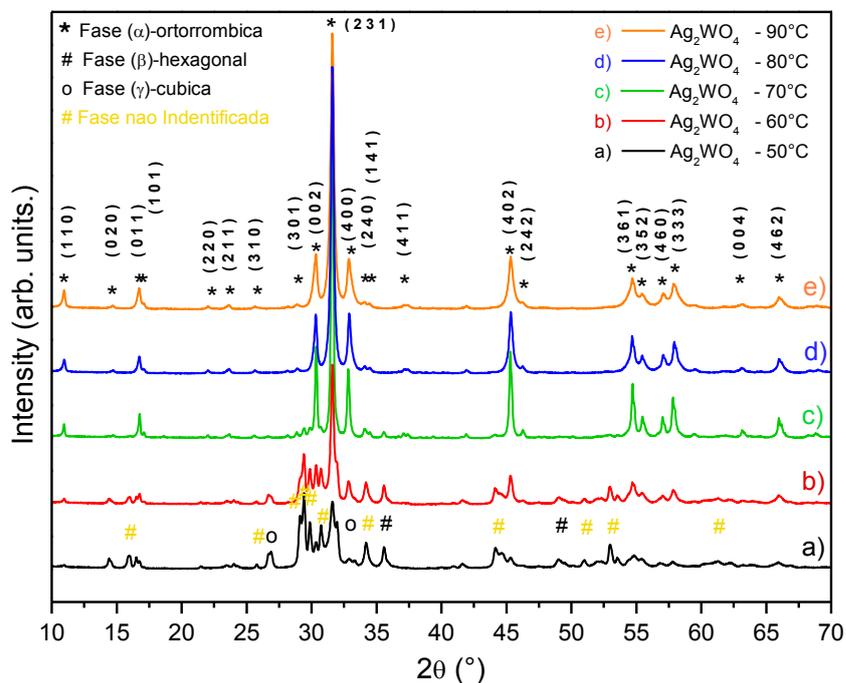


FIGURA 4.1: Padrões de difração de Raios-X dos cristais de Ag_2WO_4 sintetizados à 50, 60, 70, 80 e 90°C

Os difratogramas na Figura 4.1 indicam que todas as amostras possuem ordem à longa distância. No entanto, de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 31-64, 33-1195 e 33-1197 [67], relativas as fases ortorrômbica, hexagonal e cúbica, respectivamente, a formação da fase alfa de forma pura é somente observada na temperatura de 80°C. Assim, decidiu-se usar essa temperatura nas sínteses das amostras. Em algumas sínteses é possível que a formação da fase alfa ocorra a 70°C, embora seja comum que a esta temperatura apareçam picos minoritários da fase hexagonal. Para as precipitações feitas a partir de 80°C isso não ocorre.

Embora seja relativamente fácil sintetizar o Ag_2WO_4 com as três fases juntas, obter cada uma dessas fases separadamente é muito difícil, sendo necessário variar de forma muito controlada condições de temperatura e pH [16]. Além disso, as fases hexagonal e cúbica são metaestáveis e podem se converter espontaneamente na fase alfa, que é a termodinamicamente mais estável [68].

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Outra caracterização estrutural utilizada no estudo de temperatura foi Espectroscopia na região do Infravermelho. Essa técnica é baseada no efeito vibracional, gerado quando átomos ou moléculas absorvem radiação correspondente à região infravermelha do espectro eletromagnético, e pode fornecer informações sobre o grau de ordem-desordem das ligações oxigênio-metal. Para tanto, a absorção da radiação pela molécula exige da própria radiação uma frequência apropriada ou específica e que haja um mecanismo de interação favorável para a transferência de energia. O mecanismo de excitação vibracional pode ser explicado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula, em que a transferência de energia ocorre pela interação desses dipolos com o campo elétrico oscilatório da radiação infravermelha, ambos variando na mesma frequência. A espectroscopia FT-IR mede, portanto, os diferentes tipos de vibrações entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas [30,69].

As amostras sintetizadas nesse estudo estrutural possuem misturas de fase em quantidades significativas para as temperaturas de 50° e 60°C, como mostram os difratogramas de DRX. Desse modo, ao utilizar a Espectroscopia FT-IR, o intuito foi o de que se pudessem observar diferenças no comportamento dos espectros. No entanto, como sugere a Figura 4.2, todas as amostras apresentam espectros com o mesmo perfil e, por causa disso, não foi possível discriminar as fases por meio dessa técnica.

Os espectros de todos os pós, mesmo aqueles com fases secundárias (amostras de 50 e 60°C), apresentam 8 modos vibracionais ativos entre 220 e 1100 cm^{-1} . A região entre 1100 e 4000 cm^{-1} foi analisada, mas não foram encontrados modos ativos referentes ao material e por isso essa parte do espectro foi cortada. Dentre os 8 modos ativos encontrados, existem quatro que não puderam ser identificados por falta de dados na literatura. As linhas em rosa, na Figura 4.2, indicam os 4 modos identificados e as linhas tracejadas os modos não identificados.

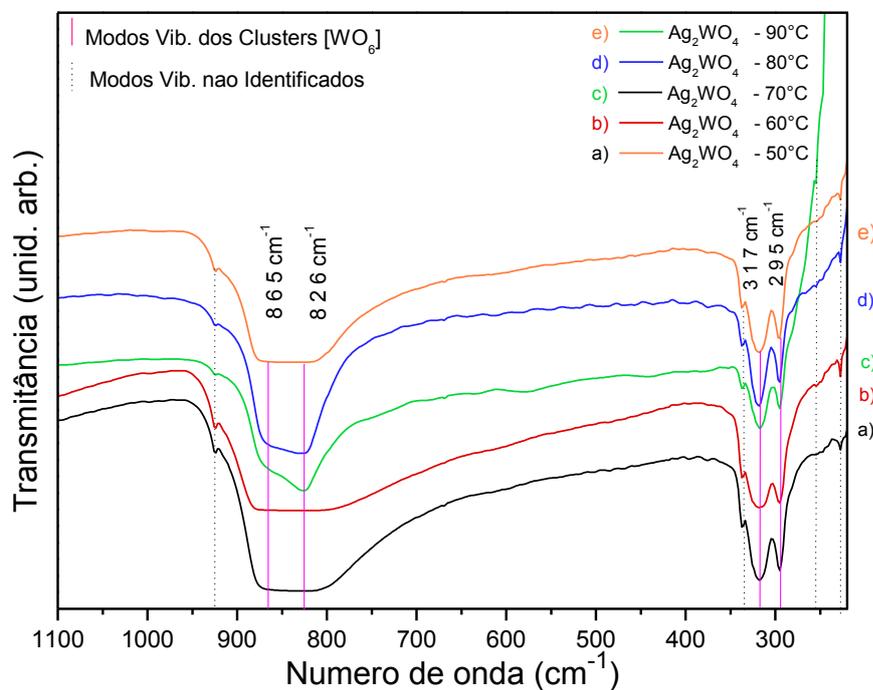


FIGURA 4.2: Espectros FT-IR dos cristais de Ag_2WO_4 sintetizados à 50, 60, 70, 80 e 90°C.

Existem duas bandas de absorção intensas em 826 e 865 cm^{-1} . Estes modos são atribuídos aos estiramentos assimétricos das ligações ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\leftarrow$)/($\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) nos clusters distorcidos $[\text{WO}_6]$. Há também um modo vibracional interno ativo IR em 317 cm^{-1} que é relativo às vibrações de ligações simétricas nos clusters $[\text{WO}_6]$ distorcidos, ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$)/($\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\leftarrow$). Há ainda um modo vibracional externo ativo em 295 cm^{-1} que é atribuído ao movimento de torção dos clusters $[\text{WO}_6]$, também distorcidos [17].

4.2 Resultados e Discussão para as Substituições

Os resultados apresentados e discutidos a partir desse tópico são referentes a nove amostras: uma amostra pura de α - Ag_2WO_4 , quatro amostras com substituição parcial dos íons de prata (Ag^+) por íons de zinco (Zn^{2+}) e quatro amostras com substituição parcial dos íons de prata por íons de magnésio (Mg^{2+}), ambas (substituições) nas proporções molares de 0,01, 0,02, 0,04 e 0,08.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.2 apresenta os picos de DRX das amostras de α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ obtidas para $x = 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$ substituídos com Zn (Figura 4.3(a)) e com Mg (Figura 4.3(b)). Os padrões de DRX indicam que todas as amostras apresentam uma única fase de estrutura ortorrômbica, de grupo espacial $Pn2n$ e grupo pontual C_{2v}^{10} . Em todos os casos os picos estão bem definidos, o que também indica que há ordem estrutural à longa distância.

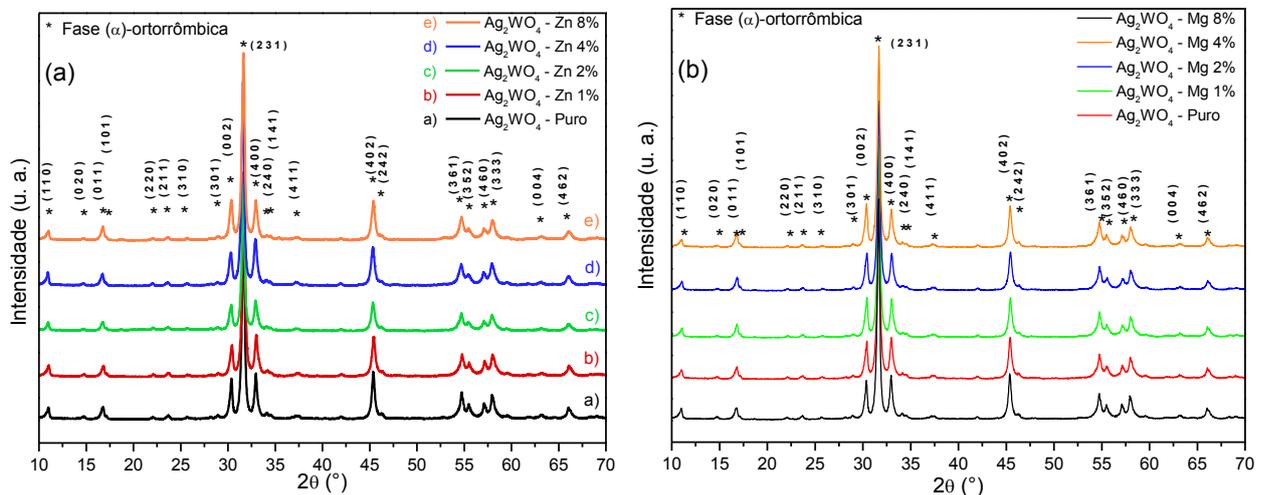


FIGURA 4.3: Padrões de difração de Raios-X dos cristais de α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$). (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$.

Não houve deslocamento de picos para nenhuma das substituições. No entanto, houve uma pequena variação nas intensidades relativas dos picos (002) e (004) localizados em $2\theta = 30,3^\circ$ e 33° , respectivamente para a Figura 4.3(b). No difratograma do α - Ag_2WO_4 puro, a intensidade do pico em $30,3^\circ$ é

um pouco menor do que em 33° enquanto que no da amostra $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ para $x = 0,08$ há uma inversão das intensidades desses dois picos. Essa pequena variação pode está relacionada com alterações sutis no fator de espalhamento atômico ou na modificação de ocupações atômicas relativas aos planos mencionados por conta da substituição. No entanto, para arguir com maior respaldo sobre esse efeito de inversão e para atestar que de fato não houve formação de fases secundárias nas amostras foi realizado o refinamento de Rietveld dos difatogramas.

4.2.2 Refinamento de Rietveld

A partir do método de Rietveld foram determinados os parâmetros de rede, coordenações, posições e ocupações atômicas de cada amostra. A Figura 4.4 apresenta o resultado gráfico do refinamento. Os gráficos apresentados são o resultado de várias informações: 1) padrão observado (bolas), 2) padrão calculado (linha contínua), 3) segmentos de linhas verticais relativas as posições dos picos de Bragg da fase ortorrômbica, e mais abaixo 4) (em verde) a diferença entre os difratogramas observado e calculado.

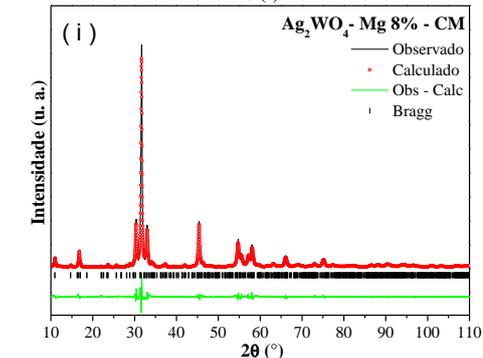
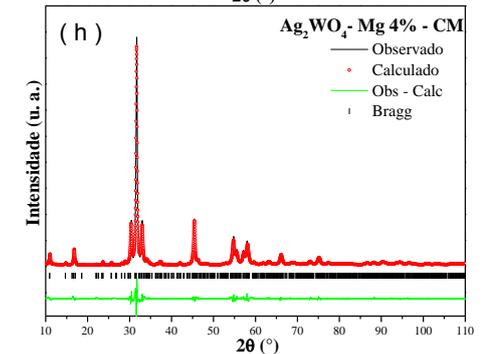
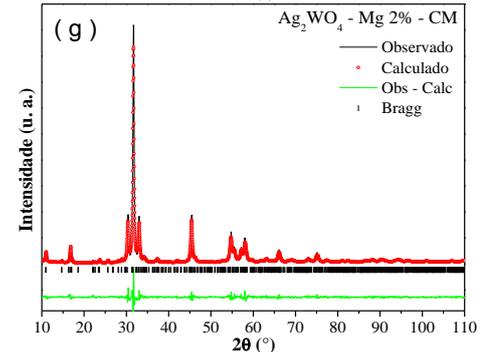
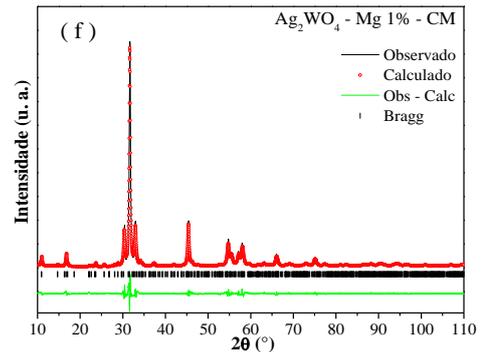
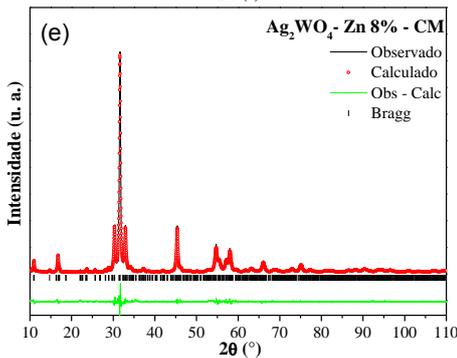
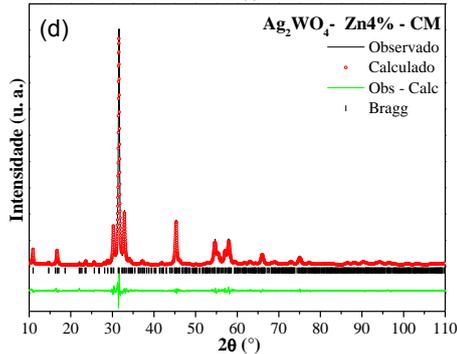
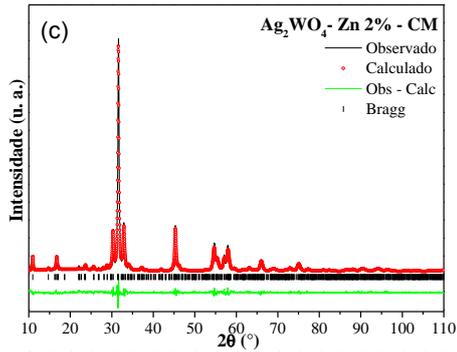
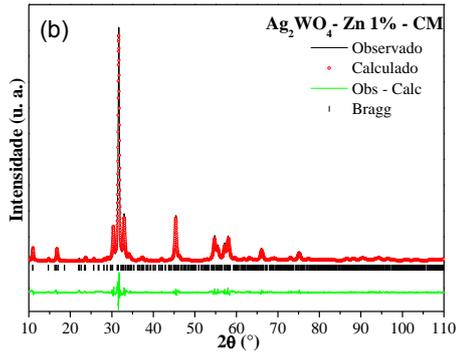
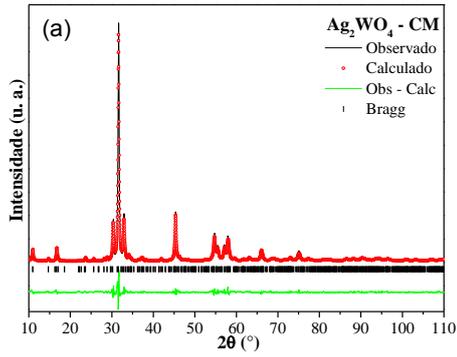


FIGURA 4.4: Padrões de difração calculados no refinamento de Rietveld para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$). (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, de (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e de (f) a (i) $M = \text{Mg}$.

Como se pode notar, há uma sobreposição muito boa entre os picos observados e calculados para todos os gráficos. A diferença entre os picos observado e calculado (linha verde) são mais evidentes nas regiões dos ângulos que apresentam picos mais intensos. O aumento da diferença nessas regiões pode ser relacionado com as características dos padrões de picos estreitos e com a amplitude da intensidade [24]. No entanto, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena, havendo, portanto, uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg. Esses resultados mostram que realmente houve apenas a formação da fase ortorrômbica para todas as amostras, como indicado nos difratogramas de DRX.

A Tabela 4.1 fornece alguns valores referentes a qualidade do refinamento. Os valores dos índices estatísticos (R_{exp} , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2) indicam que todos os refinamentos são aceitáveis e apresentaram uma boa convergência.

TABELA 4.1: Índices de confiabilidade do Refinamento para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$).

M	(Ag_{2-2x}Zn_x)WO₄	R_{exp} (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
Zn	x = 0	8,93	11,26	1,60	3,58
	x = 0,01	8,45	10,79	1,52	3,02
	x = 0,02	7,78	9,97	1,32	3,05
	x = 0,04	7,61	9,86	1,42	2,74
	x = 0,08	7,37	9,94	1,41	2,82
Mg	x = 0,01	9,15	11,53	1,64	3,66
	x = 0,02	9,17	11,43	1,59	3,30
	x = 0,04	8,76	11,12	1,54	3,08
	x = 0,08	8,96	11,41	1,60	3,51

Outras informações importantes fornecidas a partir do refinamento são as ocupações e posições atômicas os átomos que compõem a rede cristalina.

Foram observadas algumas pequenas variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio. No entanto essas variações não são significativas. As posições atômicas para os átomos de prata e de tungstênio permaneceram fixas. A Tabela 4.2 apresenta as ocupações e as posições para todos os átomos do α -Ag₂WO₄ puro. As ocupações e posições dos átomos de tungstênio e prata para todas as amostras são as mesmas das que já estão descritas na Tabela 4.2. Desse modo, foi confeccionada uma nova tabela (Tabela 4.3), que apresenta apenas as posições dos oxigênios para cada uma das amostras.

TABELA 4.2: Coordenadas fracionárias (x, y e z) e ocupações atômicas para a amostra pura de α -Ag₂WO₄.

(Ag _{2-2x} Zn _x)WO ₄	Átomo	Posições de Wyckoff	Ocup. Atômica	Coord. atômicas (x,y,z)		
X = 0	W1	4c	1	0,254	0,0	0,5255
	W2	2b	1	0,0	0,8475	0,5
	W3	2b	1	0,0	0,138	0,5
	Ag1	4c	1	0,7509	0,1711	0,9877
	Ag2	4c	1	0,2349	0,8176	0,0092
	Ag3	2a	1	0,0	0,9872	0,0
	Ag4	2a	1	0,0	0,6531	0,0
	Ag5	2a	1	0,0	0,3148	0,0
	Ag6	2b	1	0,0	0,5092	0,5
	O1	4c	1	0,36725	0,6127	0,17855
	O2	4c	1	0,36725	0,3787	0,17155
	O3	4c	1	0,41825	0,7357	0,79856
	O4	4c	1	0,42425	0,2637	0,77556
	O5	4c	1	0,16125	0,4947	0,26555
	O6	4c	1	0,41325	0,4967	0,83056
	O7	4c	1	0,18825	0,6127	0,84056
O8	4c	1	0,19225	0,3797	0,88355	

TABELA 4.3: Coordenadas fracionárias (x, y e z) dos oxigênios para as amostras dopadas/substituídas.

Dopagem com Zn	Átomo	Coord. atômicas (x,y,z)			Dopagem com Mg	Átomo	Coord. atômicas (x,y,z)		
X = 0,01	O1	0,36356	0,60409	0,17349	X = 0,01	O1	0,36707	0,60554	0,17818
	O2	0,36356	0,3701	0,16649		O2	0,36707	0,37154	0,17118
	O3	0,41456	0,7271	0,79349		O3	0,41807	0,72854	0,79817
	O4	0,42056	0,2551	0,77049		O4	0,42406	0,25654	0,77517
	O5	0,15756	0,4861	0,26049		O5	0,16106	0,48754	0,26518
	O6	0,40956	0,48809	0,82549		O6	0,41306	0,48954	0,83017
	O7	0,18456	0,60409	0,83549		O7	0,18807	0,60554	0,84017
	O8	0,18856	0,3711	0,87849		O8	0,19207	0,37254	0,88318
X = 0,02	O1	0,37004	0,60823	0,17497	X = 0,02	O1	0,36691	0,61365	0,19177
	O2	0,37004	0,37423	0,16797		O2	0,36691	0,37965	0,18477
	O3	0,42104	0,73123	0,79497		O3	0,41791	0,73665	0,81177
	O4	0,42704	0,25923	0,77197		O4	0,42391	0,26465	0,78877
	O5	0,16404	0,49023	0,26197		O5	0,16091	0,49565	0,27877
	O6	0,41604	0,49223	0,82697		O6	0,41291	0,49765	0,84377
	O7	0,19104	0,60823	0,83697		O7	0,18791	0,61365	0,85377
	O8	0,19504	0,37523	0,87997		O8	0,19191	0,38065	0,89677
X = 0,04	O1	0,36712	0,60603	0,17487	X = 0,04	O1	0,36481	0,60626	0,18325
	O2	0,36712	0,37203	0,16787		O2	0,36481	0,37226	0,17625
	O3	0,41812	0,72903	0,79487		O3	0,41581	0,72926	0,80325
	O4	0,42412	0,25703	0,77187		O4	0,42181	0,25726	0,78025
	O5	0,16112	0,48803	0,26187		O5	0,15881	0,48826	0,27025
	O6	0,41312	0,49003	0,82687		O6	0,41081	0,49026	0,83525
	O7	0,18812	0,60603	0,83687		O7	0,18581	0,60626	0,84525
	O8	0,19212	0,37303	0,87987		O8	0,18981	0,37326	0,88825
X = 0,08	O1	0,36666	0,61243	0,1907	X = 0,08	O1	0,36582	0,6126	0,17634
	O2	0,36666	0,37843	0,1837		O2	0,36582	0,3786	0,16934
	O3	0,41766	0,73543	0,81069		O3	0,41682	0,7356	0,79634
	O4	0,42366	0,26343	0,78769		O4	0,42281	0,2636	0,77334
	O5	0,16066	0,49443	0,2777		O5	0,15981	0,4946	0,26334
	O6	0,41266	0,49643	0,84269		O6	0,41181	0,4966	0,82834
	O7	0,18766	0,61243	0,85269		O7	0,18681	0,6126	0,83834
	O8	0,19166	0,37943	0,89569		O8	0,19082	0,3796	0,88134

Como se pode perceber, as variações nas coordenadas e nas ocupações atômicas são muito pequenas, o que significa que não há respaldo para sugerir que aquela inversão nos picos (002) e (400) para a dopagem com Mg (com $x = 0,08$) esteja relacionada a variações nas ocupações atômicas ou no fator de espalhamento.

Por fim, foram analisados os parâmetros de rede a, b e c, volume e os ângulos entre os parâmetros de rede.

TABELA 4.4: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$.

M	$(\text{Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x)\text{WO}_4$	Parâmetros de rede			Volume (\AA^3)	Ângulo ($^\circ$) a = b = c
		a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		
Zn	x = 0	10,87(6)	12,01(8)	5,89(1)	770,78(4)	90
	x = 0,01	10,88(1)	12,03(1)	5,90(1)	772,60(4)	90
	x = 0,02	10,87(4)	12,02(4)	5,90(0)	771,45(5)	90
	x = 0,04	10,87(2)	12,02(2)	5,89(7)	770,84(4)	90
	x = 0,08	10,87(3)	12,02(1)	5,89(6)	770,71(4)	90
Mg	x = 0,01	10,87(2)	12,01(9)	5,89(7)	770,69(5)	90
	x = 0,02	10,87(0)	12,01(9)	5,89(8)	770,67(5)	90
	x = 0,04	10,86(8)	12,01(9)	5,89(8)	770,62(7)	90
	x = 0,08	10,87(0)	12,02(0)	5,89(8)	770,69(5)	90

A Tabela 4.4 ajuda a reforçar que aquelas pequenas alterações, observadas nas coordenações e posições atômicas, não são significativas, uma vez que praticamente não houve mudança em nenhum dos parâmetros das amostras substituídas em relação à amostra pura. Os valores de volume da célula estão em bom acordo com os descritos na literatura, 770,08 – 770,82 \AA^3 [17].

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Do mesmo modo como foi feito no estudo estrutural, as amostras dopadas foram caracterizadas pela espectroscopia FT-IR e os resultados estão apresentados na Figura 4.5. Os espectros obtidos para ambas as substituições apresentam o mesmo perfil.

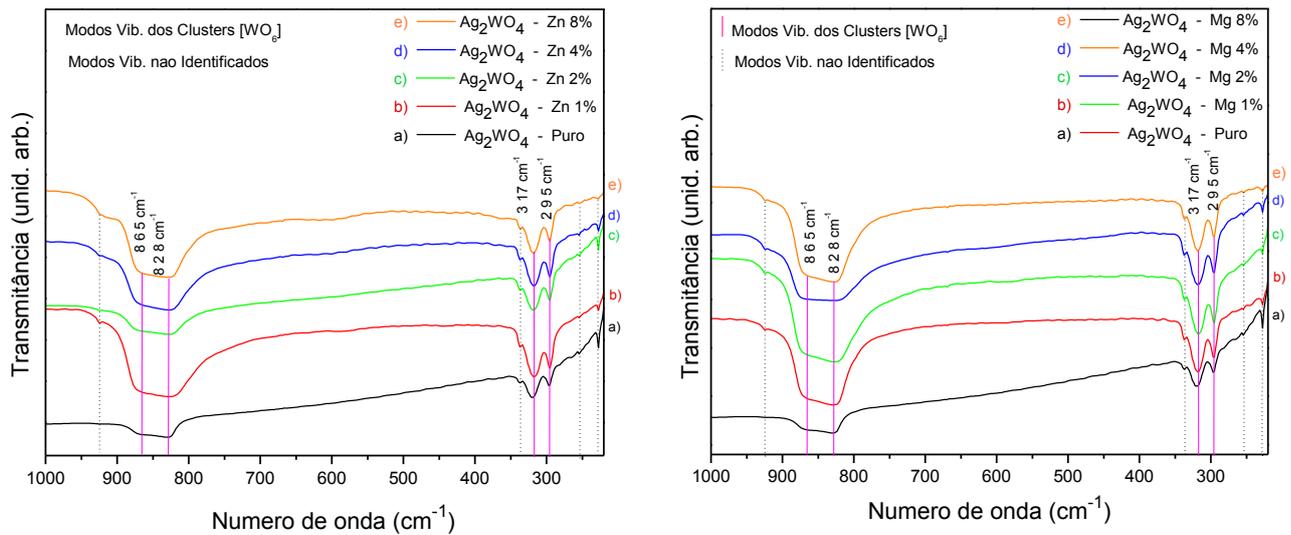


FIGURA 4.5: Espectroscopia FT-IR para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$.

Os mesmos modos, já descritos na primeira parte dos Resultados e Discussão, foram observados. As duas bandas de absorção em 828 e 865 cm^{-1} são atribuídas às ligações $(\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\leftarrow)/(\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow)$ devido às vibrações de estiramentos assimétricos nos clusters distorcidos de $[\text{WO}_6]$. O modo interno em 317 cm^{-1} é relativo às vibrações de ligações simétricas nos clusters $[\text{WO}_6]$ distorcidos, $(\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow)/(\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{W}\leftarrow\text{O}\leftarrow)$ e o modo externo em 295 cm^{-1} é atribuído ao movimento de torção dos clusters $[\text{WO}_6]$ [17].

4.2.4 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A espectroscopia Raman foi utilizada nesse trabalho para que se pudesse identificar a ordem local dos cristais sintetizados. Os espectros Raman dos cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e as posições relativas dos modos ativos estão apresentados na Figura 4.6.

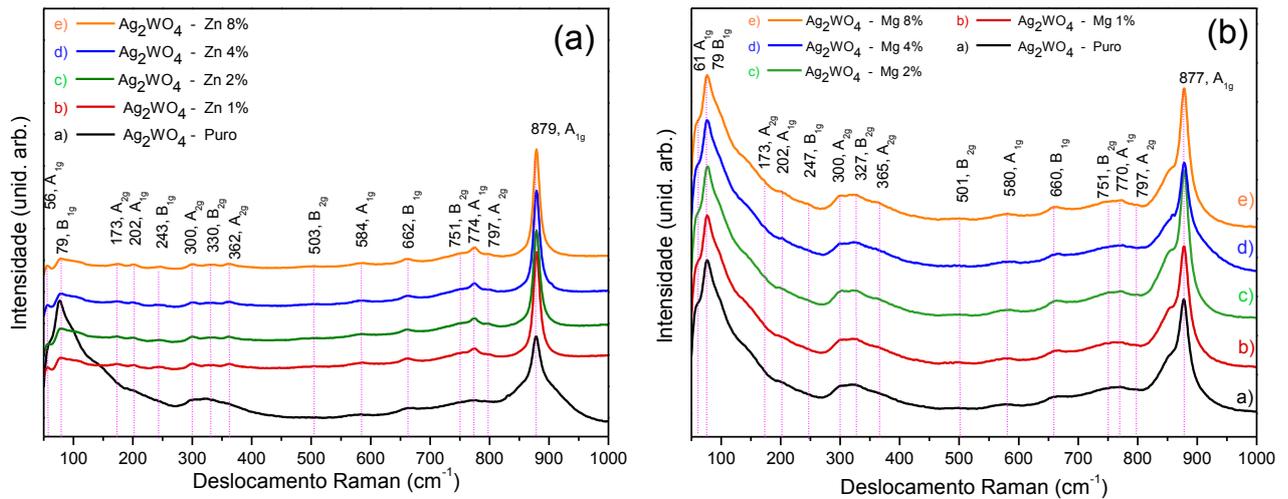


FIGURA 4.6: Espectroscopia Raman para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$.

De acordo com a literatura, existem 21 modos ativos para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Os modos são $6A_{1g}$, $5A_{2g}$, $5B_{1g}$, e $5B_{2g}$ [70]. Para as amostras desse trabalho foram encontrados 15 modos ($5A_{1g}$, $4A_{2g}$, $4B_{1g}$, e $2B_{2g}$). De acordo com TURKOVIC, et al. [70] na região de menores números de onda há dois modos externos A_{1g} em 44 e 60 cm^{-1} que são causados pelo movimento translacional dos átomos de Ag em uma unidade molecular rígida. Por outro lado, na região de maiores números de onda há uma banda intensa por volta de 779 cm^{-1} que corresponde a um modo interno A_{1g} relativa ao estiramento simétrico da ligação O—W nos clusters distorcidos $[\text{WO}_6]$ [71].

Quanto ao perfil dos espectros, pode-se observar que há uma mudança drástica entre os dois tipos de dopagem. Enquanto as substituições com Mg seguem o perfil do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, em que a banda em torno de 79 cm^{-1} (Figura 4.6(b)) relativa ao modo B_{1g} possui uma grande intensidade, nas substituições com Zn, na mesma região, esse modo praticamente não aparece. Essa variação na intensidade dos modos de Raman pode acontecer porque a rotação dos eixos x, y e z dos cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta diferentes tensores e componentes de espalhamento [43] e é possível que a dopagem com Zn esteja alterando negativamente a intensidade de espalhamento do modo B_{1g} .

Em relação aos 6 modos Raman não observados ($1A_{1g}$, $1A_{2g}$, $1B_{1g}$, e $3B_{2g}$) estes provavelmente não foram detectados por causa de suas baixas intensidades. Os modos detectados em todas as amostras são relativamente bem definidos, principalmente o modo interno A_{1g} relacionado ao estiramento simétrico das ligações ($\leftarrow O \leftarrow W \rightarrow O \rightarrow$) nos clusters octaédricos do $[WO_6]$ em 879 cm^{-1} . Isso indica que as amostras apresentam um elevado grau de ordem estrutural a curto alcance na rede.

4.2.5 Espectroscopia Óptica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Para ter uma estimativa do *band gap* das amostras sintetizadas foi realizada a análise espectroscópica na região de UV-vis. Como mencionado na seção 3.2.5, o *band gap* óptico dos pós foi determinado pelo método de Wood e Tauc [65]. De acordo com esse método, o valor do E_{gap} está relacionado com a absorvância do material (α), com a energia do fóton ($h\nu$) e com os tipos de transições eletrônicas associadas ao material: direta permitida ($\gamma = 1/2$), indireta permitida ($\gamma = 2$), direta proibida ($\gamma = 3/2$) e indireta proibida ($\gamma = 3$) [30].

Para pós cerâmicos, a absorvância não pode ser obtida diretamente pela Lei de Beer Lambert pois o caminho óptico na superfície do pó não é definido. Por conta disso, a equação usada para esse tipo de material é expressa da seguinte forma:

$$\alpha = -\log\left(\frac{R}{100}\right), \quad 3.1$$

em que α é a absorvância e R é a reflectância difusa, ambas da amostra [30].

A energia do fóton, por sua vez é obtida pela transformação dos comprimentos de onda da reflectância em valores de energia, em elétron-volts (eV):

$$E = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \therefore \quad E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

3.2

em que h é a constante de Planck, ν é o número de onda, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. A partir dessas relações é possível utilizar a equação de Wood e Tauc (Equação 3.6) para calcular os valores de E_{gap} dos pós. De acordo com LONGO et al. [43], os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam transições eletrônicas diretas bem definidas e, portanto, $\lambda = 1/2$. A Figura 4.7 exhibe os espectros de cada amostra já convertidos juntamente com as respectivas extrapolações.

Um comportamento característico das curvas de absorção de UV-vis, na região de menor energia, é a existência de um decaimento exponencial conhecido por “cauda” de Urbach [72]. O perfil deste decaimento está associado a densidade de estados energéticos existentes na região proibida, dentro do *band gap*. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado está o material [2].

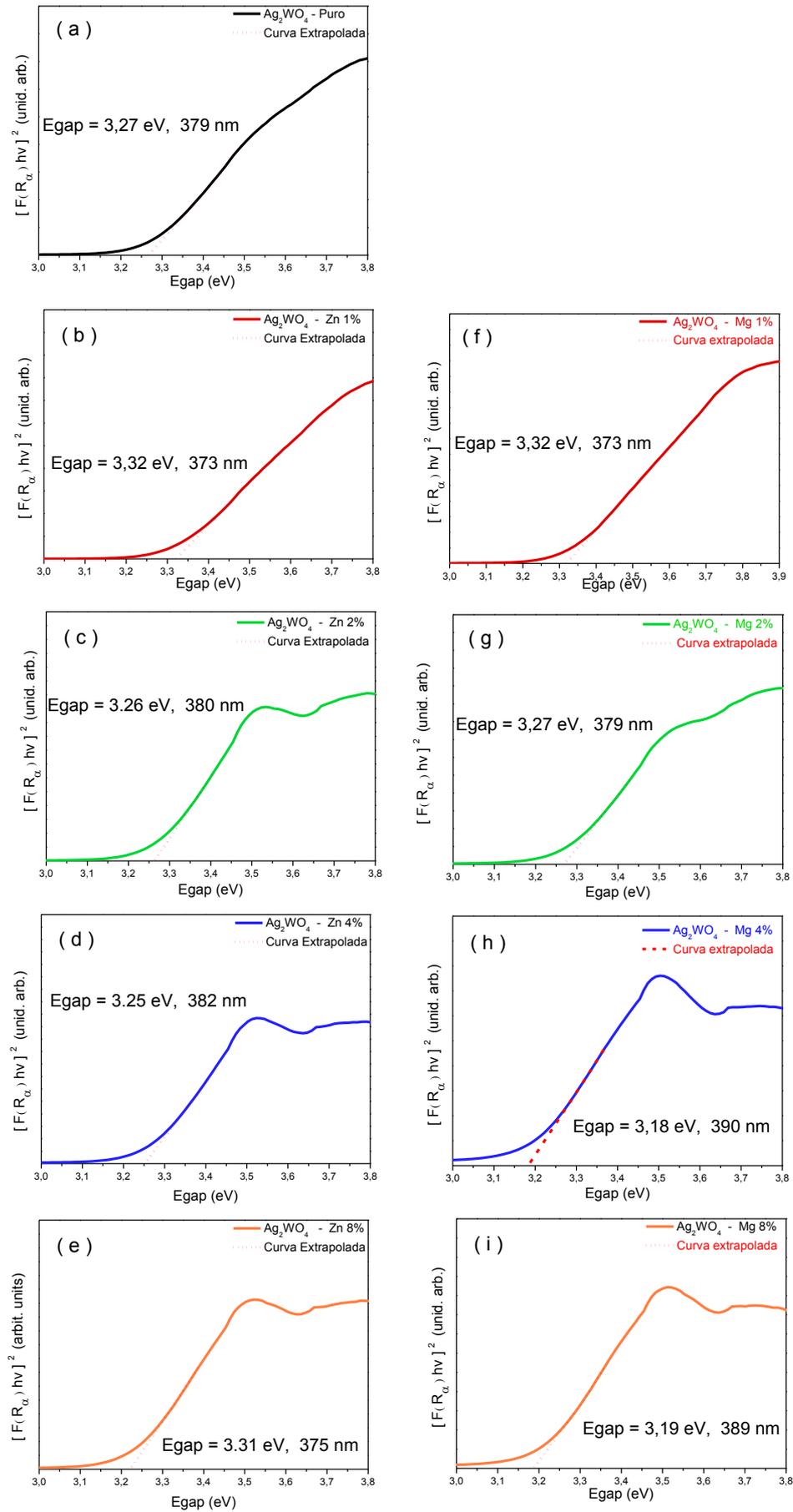


FIGURA 4.7: Espectroscopia Uv-vis dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e (f) a (i) $M = \text{Mg}$.

A partir dos espectros da Figura 4.7 é possível perceber que as amostras possuem um perfil de *band gap* bem definido e com valores em torno de 3,2 eV, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura, entre 3,19 e 3,23 para amostras sintetizadas por diferentes métodos [17]. Quando os valores de E_{gap} das amostras dopadas são comparados com o E_{gap} do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro (3,27 eV), nota-se que os valores mais destoantes foram as amostras dopadas com magnésio para $x = 0,04$ e $0,08$, com valor de *band gap* de 3,18 eV e 3,19 eV, respectivamente. Uma possível explicação para essas diferenças pode estar relacionada à criação de defeitos por meio de vacâncias de oxigênio geradas pelos íons Mg^{2+} que induzem a formação de novos níveis de energias no *band gap* [73].

Durante a formação do material, o sistema possui uma mistura aleatória de grupos de $[\text{WO}_x]$ ($x = 3$ e 4) que é acompanhado por distorções que formam complexos $[\text{WO}_3.V_o^z]$ ligados ao metal modificador de rede. V_o^z são vacâncias de oxigênio no tungstênio que podem apresentar três estados de carga: V_o^x , V_o^\bullet ou $V_o^{\bullet\bullet}$. As espécies $[\text{WO}_3.V_o^x]$ apresentam dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$ e são neutras em relação a rede. O complexo $[\text{WO}_3.V_o^\bullet]$ é monoionizado e apresenta um elétron desemparelhado \uparrow e o complexo $[\text{WO}_3.V_o^{\bullet\bullet}]$ é duplamente ionizado [45].

Quando um íon metálico inserido numa rede cristalina possui carga diferente do íon a ser substituído, um balanço de carga é necessário. No caso deste trabalho, o Mg^{2+} presente no cluster $[\text{MgO}_y]^\bullet$ ($y = 2, 4, 6$ ou 7), substitui dois grupos $[\text{AgO}_y]$. Esse processo de substituição cria um defeito positivo $[\text{MgO}_y]^\bullet$ e um defeito negativo $[\text{V}_{\text{Ag}}''\text{O}_y]$. Assim, à medida que os íons Ag^+ são substituídos por íons Mg^{2+} mais defeitos são gerados entre as bandas de valência e de condução, o que causa a diminuição de energia nas transições eletrônicas e justifica a ligeira diminuição do *band gap* para as substituições de Mg com $x = 0,04$ e $0,08$.

4.2.6 Fotoluminescência

Com base na FL é possível obter informações relacionadas ao grau de ordem estrutural no material. Aliada à espectroscopia UV-vis, a espectroscopia de fotoemissão pode explicar o surgimento dos estados intermediários existentes entre a BV e a BC. A Figura 4.8 apresenta os espectros de fotoluminescência das amostras.

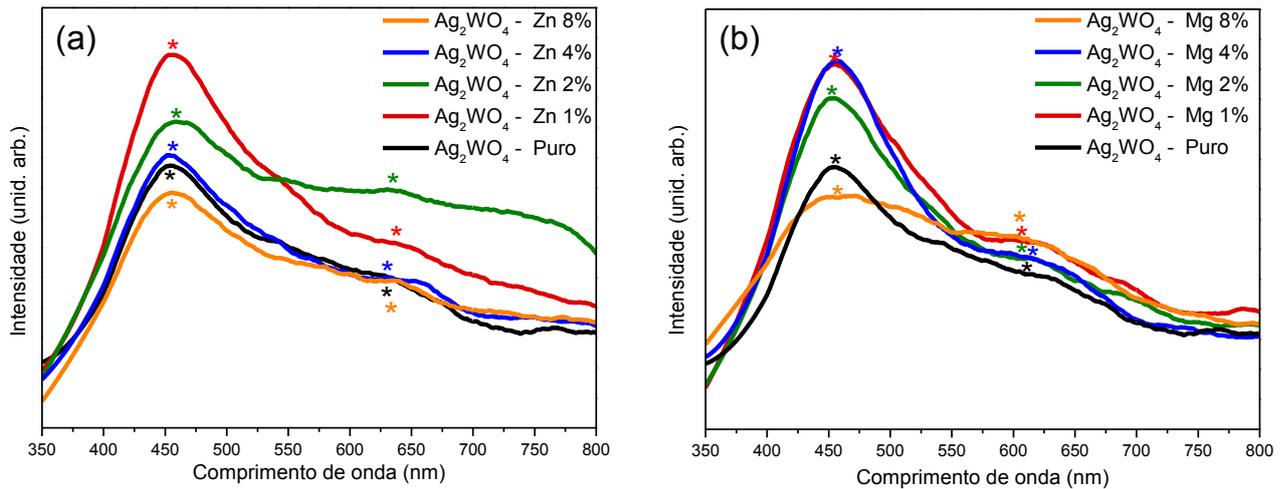


FIGURA 4.8: Espectroscopia de Fotoemissão para os cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $M = \text{Zn}$ e (b) $M = \text{Mg}$.

A Figura 4.7 revela que as amostras possuem o mesmo perfil de emissão FL. Não há deslocamento de banda e os máximos de emissão estão entre 452 e 460 nm, o que corresponde a região do azul. Há uma baixa emissão na região do vermelho entre 629 e 639 nm. A posição dos máximos da cada amostra para a região do azul está listada na Tabela 4.5.

TABELA 4.5: Máximos das bandas de emissão relativos à Figura 4.8.

$\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$	Máx. de emissão	$\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$	Máx. de emissão
X = 0	454 nm	X = 0	454 nm
X = 0,01	456 nm	X = 0,01	455 nm
X = 0,02	459 nm	X = 0,02	452 nm
X = 0,04	452 nm	X = 0,04	456 nm
X = 0,08	457 nm	X = 0,08	460 nm

Os perfis espectrais apresentados são característicos de processos tipicamente multifotônicos ou de multiníveis, isto é, sistemas sólidos cujo relaxamento ocorre por várias vias, devido a participação de vários estados de

energia dentro do *band gap* [17]. Em geral, os espectros de emissão FL do tungstato de prata (Ag_2WO_4 e $\text{Ag}_2\text{W}_2\text{O}_7$) são decompostos em componentes azul e verde claro do espectro visível [74,75]. A banda de maior emissão FL, na região do azul, está relacionada com os clusters octaédricos distorcidos do $[\text{WO}_6]$. A baixa emissão na região do vermelho do espectro visível está relacionada provavelmente aos *clusters* $[\text{AgO}_y]$ que formam vacâncias, induzindo mais desordem e defeitos mais profundos no *band gap* [43].

O comportamento FL está associado a formação de defeitos próximos às bandas de valência e de condução (chamados de defeitos rasos) e à formação de defeitos mais internos às bandas (conhecidos como defeitos profundos). Assim, a fotoluminescência é explicada pelo processo de fotogeração do par elétron-buraco e em termos das transições eletrônicas entre a banda de valência (níveis 2p dos átomos de O e níveis 4d dos átomos Ag) e a banda de condução (níveis 5d dos átomos W). Para ilustrar essa explicação, foi feito um esquema do modelo de banda larga, mostrado na Figura 4.9.

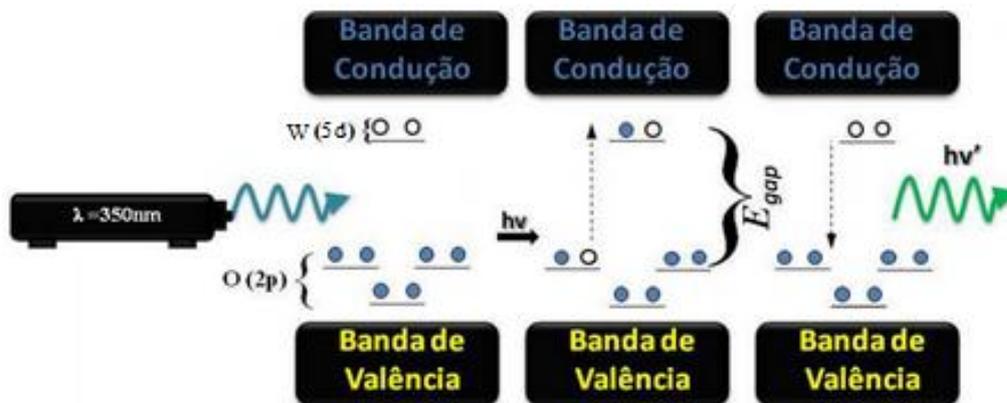


FIGURA 4.9: Modelo para explicação da fotoluminescência do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (Adaptado de [76]).

A Figura 4.9 ilustra as transições eletrônicas entre os níveis intermediários de energia dentro do *band gap* para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Os defeitos rasos e profundos gerados estão localizados nos níveis intermediários dentro *band gap* e podem aprisionar elétrons durante os processos de transição.

Embora não ocorra deslocamento da banda no espectro de FL com a substituição, como já mencionado, verifica-se que há um pequeno aumento na intensidade FL de algumas substituições ($x = 0,01$ e $0,02$ para a substituição com Zn e $x = 0,01$; $0,02$ e $0,04$ para a substituição com Mg) com relação à amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pura. As diferentes intensidades nos perfis de emissão poderiam ser atribuídas a pequenas diferenças nas densidades de defeitos relacionadas a vacâncias de oxigênio causadas pelas próprias substituições. No entanto, a intensidade é um parâmetro arriscado de se discutir, pois existem outros fatores além dos defeitos estruturais que podem ser responsáveis pelas diferenças observadas. Variações na distribuição de tamanho das partículas, morfologia, defeitos de superfície, grau de agregação, orientação entre as partículas, ângulo de inclinação do laser com relação à amostra e o próprio preparo da amostra, todos estes são fatores que têm influência sobre a intensidade da emissão PL [43].

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (FE-SEM)

As imagens de FE-SEM nas Figuras 4.10 e 4.11 revelam a morfologia das partículas das amostras. Estas são micropartículas alongadas, com formato de hastes ou bastonetes de face hexagonal e, de modo geral, são bastante homogêneas em termos de tamanho e forma. Esses microcristais possuem tamanhos em torno de $1\mu\text{m}$. Foi observado que à medida em que a concentração dos cátions Mg^{2+} ou Zn^{2+} aumenta, ocorre a diminuição do tamanho e a desestruturação da geometria das partículas. Para as amostras com Zn, é observado que para x a partir de $0,02$ a face dos bastonetes se aproxima cada vez mais de uma base quadrilateral. Quando x é igual a $0,08$, esses bastonetes apresentam superfície bastante rugosa e é possível identificar poucas faces (Figura 4.10(i)).

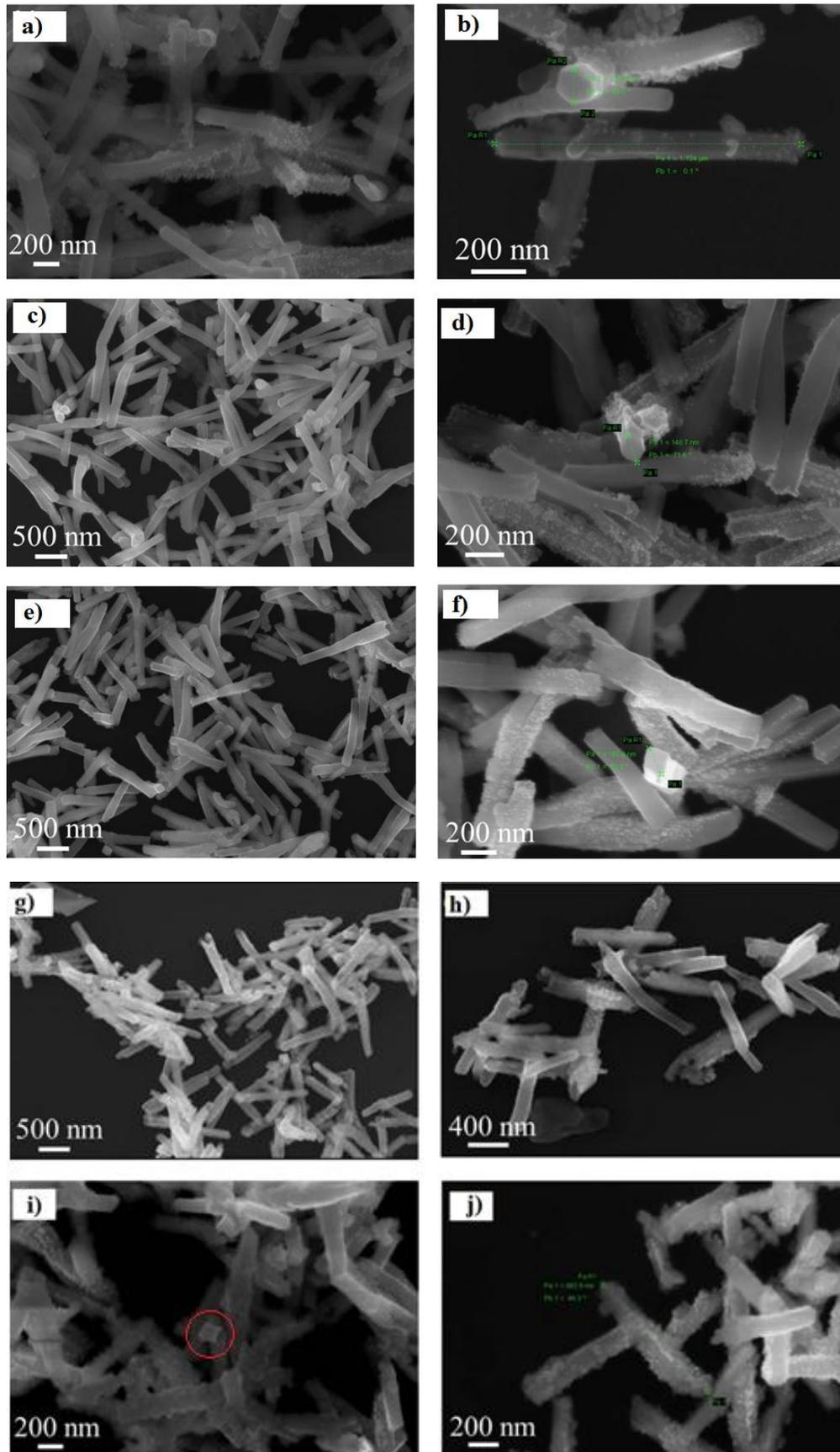


FIGURA 4.10: Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$. a) e b) $x = 0$; (c) e (d) $x = 0,01$; (e) e (f) $x = 0,02$; (g) e (h) com $x = 0,04$ e (i) e (j) com $x = 0,08$.

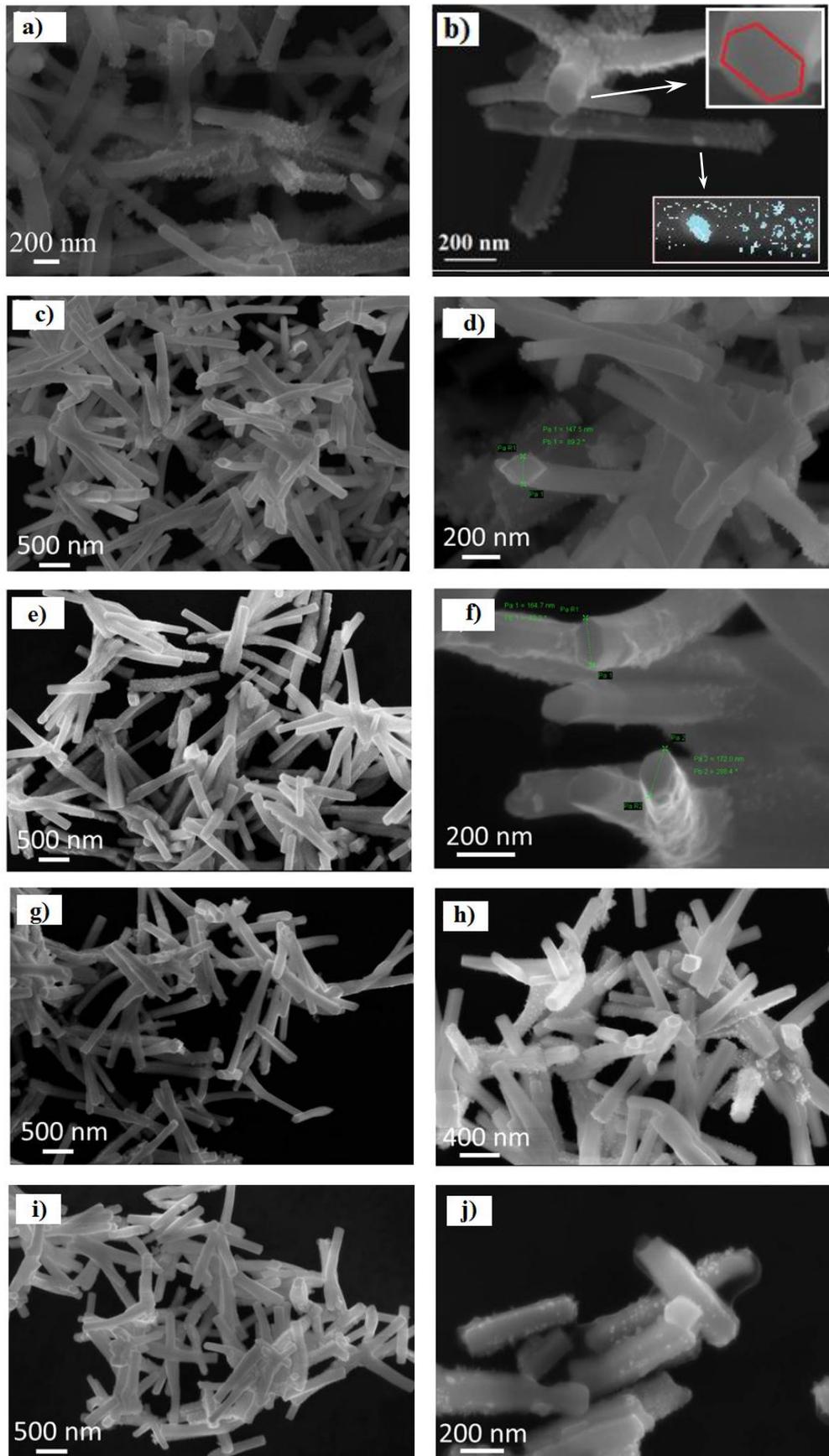


FIGURA 4.11: Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$. a) e b) $x = 0$; (c) e (d) $x = 0,01$; (e) e (f) $x = 0,02$; (g) e (h) com $x = 0,04$ e (i) e (j) com $x = 0,08$.

Com relação às amostras substituídas com Mg, nota-se um decréscimo linear do tamanho das partículas com o aumento de x. As faces desses bastões também variam de geometria, no entanto para valores de x até 0,04 há apenas um achatamento da face hexagonal. Somente para a substituição de x = 0,08 a geometria da face muda para quadrilateral (Figura 4.11(j)).

Durante as análises microscópicas observou-se também o crescimento de nanopartículas de Ag metálica sobre a superfície dos bastões de α -Ag₂WO₄, (Figura 4.11(b)). Esse fenômeno foi recentemente descoberto por CAVALCANTE, et al. [17], e vários estudos vêm sendo feitos no sentido de identificar as propriedades e as aplicações em potencial que esse novo material possui [15,43,71].

As nanopartículas de Ag metálico surgem com um formato esférico e frequentemente crescem formando um filamento metálico de estrutura cúbica [15]. Estas características fazem com que esse material seja interessantíssimo, uma vez que não se trata de uma simples heteroestrutura como um sistema *core-shell* ou uma estrutura decorada (*decorated*), mas um composto formado pelo surgimento de um material metálico sobre um cerâmico [15].

O processo de formação de filamentos de Ag consiste na redução dos íons de Ag⁺ presentes nos clusters [AgO₂], [AgO₄], [AgO₆] ou [AgO₇]. De acordo com a literatura [77], os átomos de Mg se coordenam octaedricamente com 6 átomos de O, [MgO₆]. Por outro lado, os átomos de Zn podem se coordenar tetraedricamente com 4, [ZnO₄], ou octaedricamente com 6 átomos de O, [ZnO₆] [78]. O mecanismo proposto para a formação dos filamentos metálicos sugere que os *clusters* [AgO₄] são os mais positivamente carregados. Esses *clusters* são altamente reativos e podem ser usados para reduzir os *clusters* [AgO₂] adjacentes. Durante esse processo ocorre um rearranjo do sistema que produz clusters [AgO₆] e Ag metálico. Esse processo ocorre na superfície do Ag₂WO₄ e provoca uma amorfização local da partícula [15].

Desse modo, é possível que as substituições realizadas na matriz do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com Mg e Zn, influenciem no mecanismo de crescimento da Ag metálica, uma vez que a coordenação desses elementos ocorre em clusters da matriz diretamente envolvidos no processo de crescimento das nanopartículas. Assim, é necessário que se faça uma investigação futura no sentido de identificar o papel de cada um desses dopantes no fenômeno em questão.

Para verificação do comprimento médio das partículas das amostras foram medidas cerca de 200 partículas para cada uma das nove composições estudadas. Foi feita a estimativa de tamanho médio apenas do comprimento das partículas. Assim, observou-se que os menores comprimentos para os dois tipos de substituintes ocorreram para as substituições de $x = 0,08$. Nesses dois casos a maior população de partículas encontra-se com tamanho entre 0,6 e 0,9 μm , sendo que para a substituição com Zn o comprimento médio foi de 0,73 μm e para a substituição com Mg foi de 1,0 μm . A amostra pura apresentou maior número de partículas concentradas entre 1,1 e 1,4 μm e o tamanho médio encontrado foi de 1,23 μm . A Figura 4.12 a seguir apresenta esses resultados.

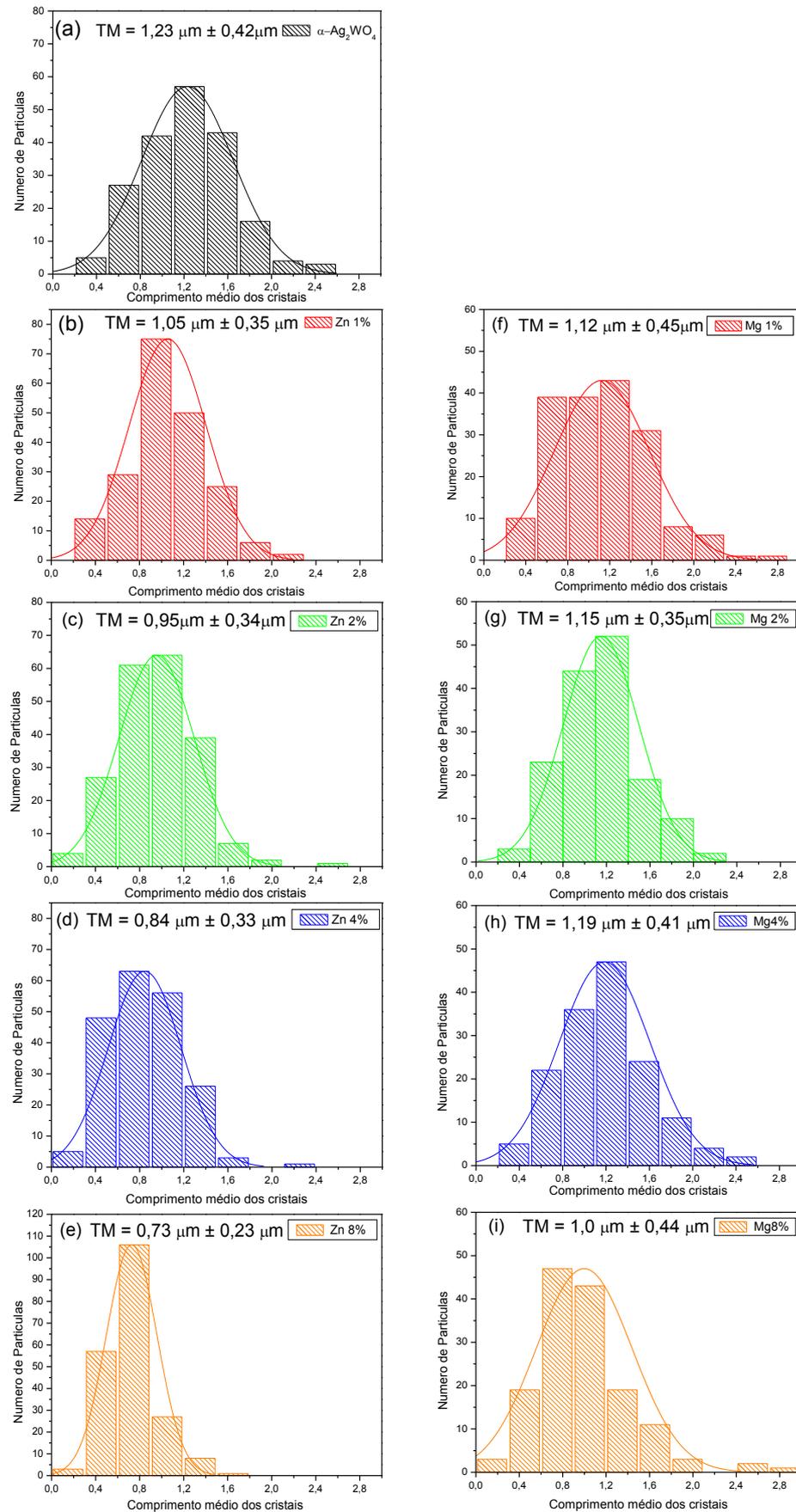


FIGURA 4.12: Estimativa do tamanho médio dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$, para $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ ou $0,08$. (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro, de (b) a (e) $M = \text{Zn}$ e de (f) a (i) $M = \text{Mg}$.

Com base nos resultados de FEG-SEM e de estimativa do tamanho médio, pode-se afirmar que as substituições possuem efeitos mensuráveis sobre a morfologia do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e estes podem ser controlados a partir da inserção de cátions dos substituintes na matriz.

4.2.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Neste último tópico serão discutidos os ensaios fotocatalíticos que foram realizados com a Rodamina B na presença das amostras e sob radiação UV. A Figura 4.13 apresenta um espectro da intensidade da banda máxima de absorção da solução de RhB em função do tempo de exposição dessa solução à luz UV. Os espectros para todos os ensaios possuem esse mesmo perfil.

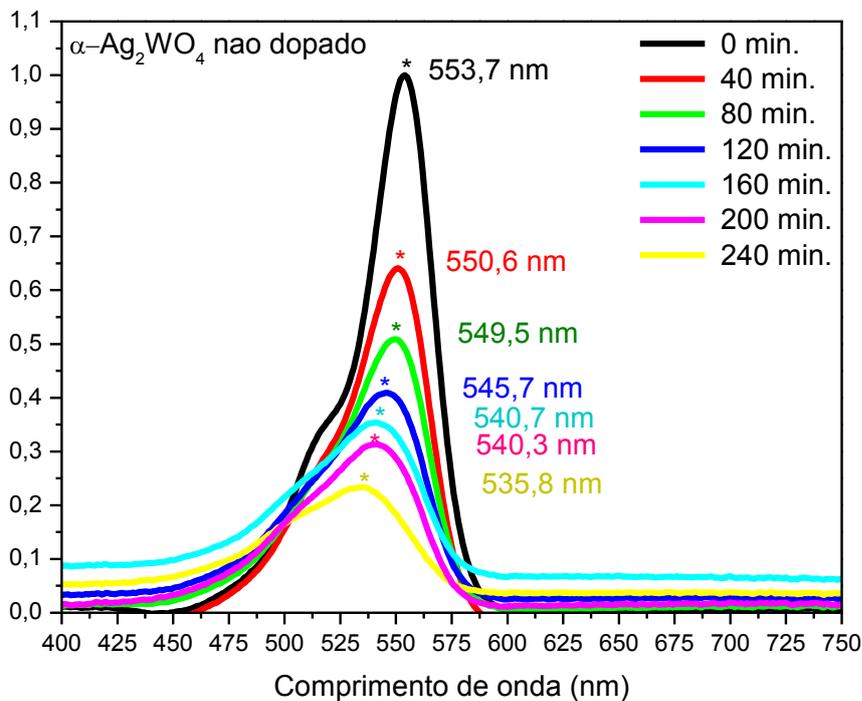


FIGURA 4.13: Absorbância da RhB sob radiação UV (254 nm). Espectro da RhB com catalisador $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

A partir do conjunto de máximos de absorvância em função do tempo foi possível construir curvas cinéticas de descoloração para cada amostra. Essas curvas possibilitam a verificação da eficiência de cada composição na descoloração da solução de RhB. A Figura 4.14 apresenta esses resultados. Os processos cinéticos de descoloração foram monitorados durante 4 horas. Ao

final desse tempo observou-se que todas as amostras dopadas apresentaram eficiência um pouco maior do que a amostra do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro. Os catalisadores com maior eficiência para as substituições com Mg foram os com $x = 0,01; 0,02$ e $0,08$. Para o Zn foi o com $x = 0,08$.

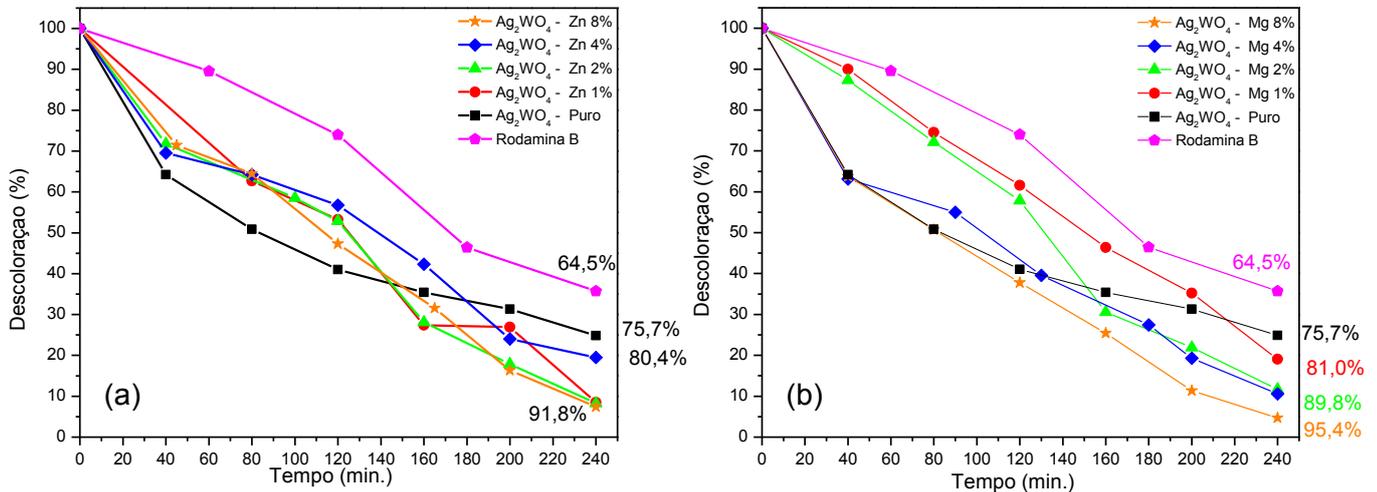
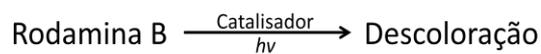


FIGURA 4.14: Descoloração da solução de RhB *versus* o tempo para os cristais sintetizados. (a) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Zn. (b) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Mg.

Os resultados obtidos foram estudados de forma mais detalhada, no sentido de determinar a ordem de reação dos processos de decoloração. Para tanto, foram feitas as seguintes considerações:



$$V = - \frac{d[\text{Rodamina B}]}{dt} = k[\text{Rodamina B}].[\text{catalisador}]$$

$$\begin{aligned} k' &= k.[\text{catalisador}] \\ \text{e} \\ V &= \frac{d[\text{Rodamina B}]}{dt} \end{aligned}$$

$$- \frac{d[\text{Rodamina B}]}{[\text{Rodamina B}]} = k'.dt$$

$$- \log \frac{[\text{Rodamina B}]}{[\text{Rodamina B}]_0} = k' t$$

Quando o gráfico de $-\log([Rodamina\ B]/[Rodamina\ B]_0)$ em função do tempo origina uma reta, a reação é dita como sendo de primeira ordem. No entanto, embora a concentração dos catalisadores ($\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_4$) tenham sido mantidas constantes durante os experimentos, a velocidade de descoloração da solução de RhB depende da concentração dos sítios ativos do $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_4$, [Sítios $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_4$]. Portanto, ao incorporarmos a [sítios $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_4$] à constante de velocidade, obtêm-se uma pseudo constante e, portanto, teremos uma reação de pseudo-primeira ordem.

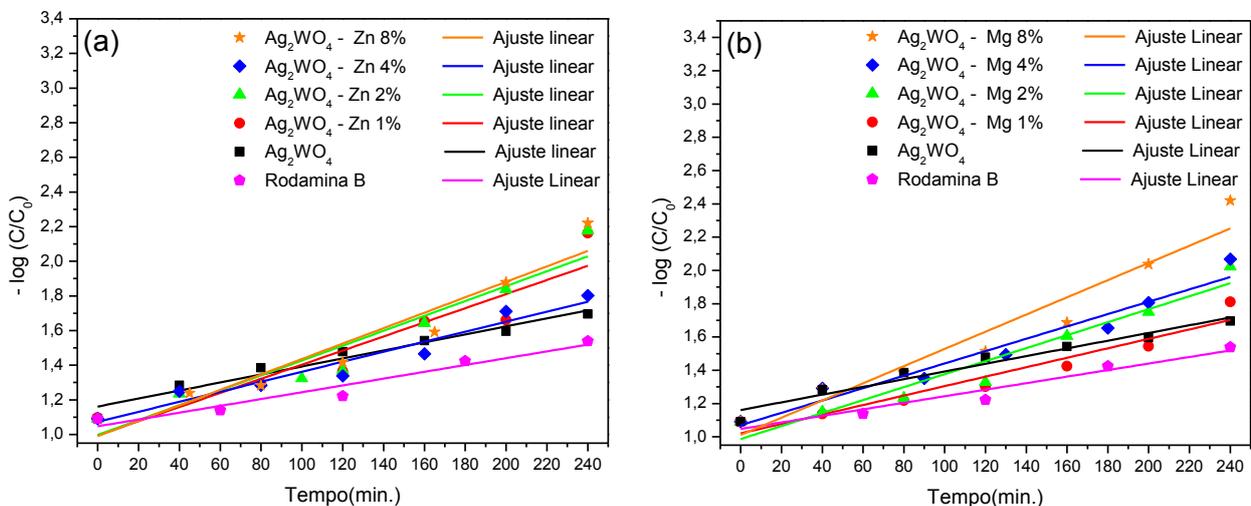


FIGURA 4.15: $\log(C/C_0)$ de RhB *versus* o tempo para as reações de descoloração da RhB. (a) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Zn. (b) Curvas relativas ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as substituições com Mg.

Como se pode observar na Figura 4.14, todos os processos de descoloração são de pseudo-primeira ordem. Essa afirmação pode ser sustentada com base no ajuste linear feito para os pontos de cada descoloração, que apresentam seus valores relativamente próximos a 1. A Tabela 4.16 apresenta o valor de R^2 para os ajustes.

A literatura [79,80] aponta que a chave para as propriedades fotocatalíticas baseia-se na velocidade de recombinação entre o par elétron-buraco gerado na superfície do cristal. Uma vez que a constante de velocidade das amostras substituídas foi ligeiramente maior do que a da amostra pura,

supõe-se que devem existir defeitos gerados pelos cátions substituintes capazes de diminuir a velocidade de recombinação entre o par elétron-buraco.

TABELA 4.6: Descoloração (%) e constantes de velocidade ajustadas para reações de pseudo primeira ordem.

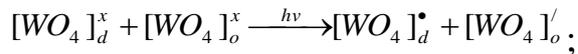
Amostra	R ²	Descoloração (%)		Constante, k, (10 ⁻³ x min ⁻¹)
		Total	Líquida	
RhB	0,93377	64,5	0	1,97
Ag ₂ WO ₄	0,95153	75,7	11,2	2,31
Zn, X = 0,01	0,85169	91,8	27,3	4,08
Zn, X = 0,02	0,90572	91,8	27,3	4,30
Zn, X = 0,04	0,93617	80,4	15,9	2,80
Zn, X = 0,08	0,90949	91,8	27,3	4,46
Mg, X = 0,01	0,9201	81,0	16,5	2,80
Mg, X = 0,02	0,9312	89,8	25,3	3,90
Mg, X = 0,04	0,9444	89,8	25,3	3,71
Mg, X = 0,08	0,9266	95,4	30,9	5,71

Em semicondutores, as vacâncias de oxigênio (V_o^x , V_o^\bullet e $V_o^{\bullet\bullet}$) são defeitos muito comuns e geralmente agem no aprisionamento de elétrons da banda de valência que foram excitados. Essas vacâncias provocam um aumento da desordem estrutural devido a formação de *clusters* complexos tais como o $[WO_3 V_o^z]$, $[AgO_y V_o^z]$ e o $[MO_y V_o^z]$, sendo $z = x, \bullet$ ou $\bullet\bullet$; $y = 2, 4, 6$ ou 7 e $M = Mg$ ou Zn .

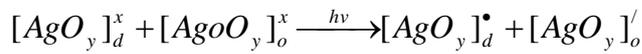
O fenômeno de formação do par elétron-buraco é essencialmente o mesmo processo que é observado nas espectroscopias de fotoluminescência e de UV-vis. A diferença básica está relacionada ao efeito que cada técnica é capaz de mapear. Na fotocatalise, por exemplo, a discussão desse fenômeno se dá por meio da compreensão dos mecanismos pelos quais ocorre a formação de radicais redox. Por outro lado, na FL, o efeito é observado por meio dos mecanismos em que uma radiação inicial incidente é emitida pelos elétrons do material fotoexcitado e na espectroscopia UV-vis o mecanismo estudado é inverso ao da FL, isto é, o da absorção da radiação incidente [6].

Nesse sentido, quanto ao mecanismo fotocatalítico, quando moléculas de O_2 e de H_2O são adsorvidas por um semiconductor, neste caso o α - Ag_2WO_4 , os *clusters* complexos (responsáveis pela geração do par elétron-buraco) reagem com essas moléculas formando radicais hidroxila (OH^*) e superóxido (O_2H^*). As reações para o catalisador em questão são descritas a seguir.

- Formação do par elétron-buraco:

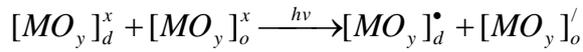


4.1



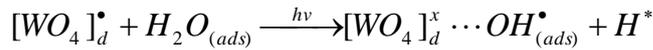
4.2

e/ou

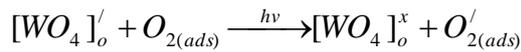


4.3

- Formação de radicais

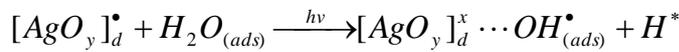


4.4

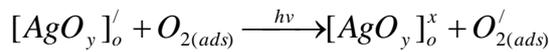


4.5

e/ou

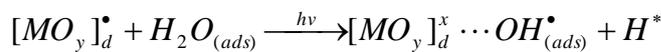


4.6

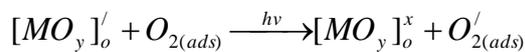


4.7

e/ou

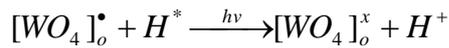


4.8

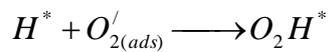


4.9

Sempre que ocorre a quebra homolítica da água há a formação do radical H^* . Este normalmente tende a reagir com os *clusters* desordenados $[WO_4]_d^*$, $[AgO_y]_d^*$ ou $[AgO_y]_d^*$ para formar íons H^+ . Há ainda a possibilidade dos radicais H^* reagirem com os radicais $O_{2(ads)}'$, o que dá origem à espécie O_2H^* . As equações 4.10 e 4.11 exemplificam ambos os casos de reação do H^* .



4.10



4.11

Depois da formação das espécies O_2' , OH^* e O_2H^* ocorrem vários ciclos de foto-oxidação da RhB adsorvida, devido a ação dos agentes oxidantes, que é por fim degradada, equação 4.12.



É muito provável que as substituições no sistema $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ possuam efeitos significativos nos processos de fotocatalise uma vez que os *clusters* desses substituintes podem atuar ativamente na formação de espécies degradativas, como sugerem os mecanismos acima descritos. Os resultados obtidos e já mencionados anteriormente indicam inclusive, que as maiores substituições (com = 0,08) apresentam atividades FC um pouco melhores que as demais amostras. Contudo, cabe salientar que não foram feitos quaisquer estudos a respeito da solução resultante da descoloração. Assim, não é possível afirmar de forma clarividente que houve de fato a degradação do corante. Ao invés disso, consideramos tal processo como sendo um fenômeno de descoloração.

A simbologia utilizada ao longo desse trabalho para a explicação da formação do par elétron-buraco foi a notação de KRÖGER E VINK [81].

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ pelo método de precipitação simples foi eficiente para a obtenção de pós cristalinos. As caracterizações estruturais mostraram que houve apenas a formação da fase ortorrômbica para todas as concentrações de substituição, tanto de Zn quanto de Mg. Com relação às análises morfológicas, foi observado que as diferentes porcentagens de substituição e a natureza dessas substituições (Zn ou Mg) possuem efeitos sobre o comprimento, a forma e a superfície das partículas. A amostra pura apresentou morfologia no formato de bastonete com face hexagonal e com tamanho médio de 1,23 μm . As amostras com Zn (para $x = 0,04$ e $0,08$) e Mg (para $x = 0,08$) apresentaram, por sua vez, morfologia de bastonete com facetamento quadrilateral. O comprimento médio das partículas para cada uma dessas amostras foi de 0,84 μm , 0,73 μm e 1 μm , respectivamente.

Quanto às medidas de caracterização óptica, foram observadas pequenas diferenças variações nos valores de *Band gap* entre o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e as amostras substituídas com Mg. Enquanto o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentou um *band gap* de 3,27 eV, as substituições com $x = 0,04$ e $0,08$ apresentaram valores de 3,18 e 3,19 eV, respectivamente. Além disso, é possível sugerir que as substituições possuam efeitos significativos sobre os defeitos de superfície, pois esses tipos defeitos são um dos fatores responsáveis pela emissão PL, que embora tenha exibido o mesmo perfil de emissão para todas as amostras, apresentou espectros com diferentes intensidades de acordo com a composição da amostra.

Com respeito aos ensaios fotocatalíticos, foi possível observar que todas as amostras possuem atividade fotocatalítica na descoloração da solução de Rodamina B. Admitimos esse processo como sendo de pseudo-primeira ordem para todas as amostras. As amostras substituídas apresentaram maior atividade fotocatalítica do que a amostra pura do material.

Supõe-se que as substituições no sistema $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ provoquem efeitos mensuráveis nos processos de formação do par elétron-buraco, isto é, nos processos de Fotoemissão, de Fotocatálise E_{gap} e no crescimento das nanopartículas de prata metálica, pois os *clusters* cujo Mg e o Zn provavelmente se inserem ($[\text{MO}_6]$ e $[\text{MO}_4]$) são justamente aqueles envolvidos nos mecanismos de separação de cargas, nos mecanismos de formação espécies radicalares e no rearranjo dos *clusters* responsáveis pelo crescimento da prata. Com relação a este último, estudos posteriores deverão ser realizados a fim de entender a real influência que a presença de íons substituintes possui sobre o crescimento das nanopartículas.

Uma última observação, a respeito da fotocatálise, consiste no fato de que não foram feitos quaisquer estudos a respeito dos intermediários residuais das soluções descoloridas e, portanto, os mecanismos propostos na discussão desse trabalho ainda não possuem dados experimentais para serem sustentados. Desse modo, consideramos os ensaios fotocatalíticos como sendo fenômenos de descoloração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COUTINHO, L. “A terceira revolução e tecnológica: as grandes tendências de mudança”. *Econ. Soc.*, 1 (1): 69, 1992.
2. SCZANCOSKI, J.C. Estudo das Propriedades Ópticas e Morfológicas de Pós de SrMoO_4 Processados em Sistemas Hidrotérmicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Tese de doutorado. 179 p.
3. ZARBIN, A. J. G. “Química de (nano)materiais”. *Quím. Nova*, 3 (6): 1469, 2007.
4. PRUESSNER, M. W.; KING, T. T.; KELLY, D. P.; GROVER, R.; CALHOUN, L. C.; GHODSSI, R. “Mechanical property measurement of InP-based MEMS for optical communications”. *Sens. Actuators*, **105**: 109, 2003.
5. ZHENG, J.-C.; FRENKEL, A.I.; WU, L.; HANSON, J.; KU, W.; BOŽIN, E.S.; BILLINGE, S.J.L. & ZHU, Y. “Nanoscale disorder and local electronic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: an integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **81**: 144203, 2010.
6. CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; NOGUEIRA, I. C.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E.; SIU LI, M. “Structural Refinement, Growth Process, Photoluminescence and Photocatalytic Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$ Crystals Synthesized by the Coprecipitation method”. *RSC Adv.*, **2**: 6438, 2012.
7. FISCHETTI M. “Blu-ray vs HD DVD”. *Sci. Am.*, **297**: 98, 2007.
8. PARSONS, JJ. “New Perspectives on Computer Concepts 2010”. Boston, MA: Course Technology, 2009. p. 81.
9. RABELO A. C. Nanopartículas de Pt-TiO₂ com Propriedades Catalíticas e Fotocatalíticas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de doutorado. 60 p.
10. RAUF, M. A. & ASHRAF, S. S. “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution”. *Chem. Eng. J.*, 151 (1): 10, 2009.

11. KONSTANTINOU, I. K. & ALBANIS, T. A. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review". *Appl. Catal. B-Environ.*, 49 (1): 1, 2004.
12. SERPONE, N.; EMELINE, A. V. "Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis". *Inter. J. Photoenergy*, 4: 91, 2002.
13. HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C; HERMANN, J. M. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water". *Appl. Catal. B: Environ.* 31:145, 2001.
14. LIU, G.; WU, T.; ZHAO, J.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. "Photoassisted degradation of dye pollutants. 8. Irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersions". *Environ. Sci. Technol.* 33: 2081, 1999.
15. LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J. "Direct in Situ Observation of the Electron-Driven Synthesis of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ Crystals". *Sci. Rep.*, 3 (1676): 1, 2013.
16. VAN DEN BERG, A. J.; JUFFERMANS, C. A. H. "The polymorphism of silver tungstate Ag₂WO₄". *J. Appl. Crystallogr.* 15: 114, 1982.
17. CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI, JR., W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R.; SIU LI, M. "Cluster coordination and photoluminescence properties of α - Ag₂WO₄ microcrystals". *Inorg. Chem.* 51: 10675, 2012.
18. GATEHOUSE, B.M., LEVERETT, P. "Crystal structures of silver dimolybdate, Ag₂Mo₂O₇, and silver ditungstate, Ag₂W₂O₇". 14: 1316, 1976.
19. GONSALVES, M. D. Perovisquitas baseadas no PZT e PLZT sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes e peróxido (OPM). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado. 83 p.
20. FERNANDA OLIVEIRA SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A. "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais". *Quím. Nova*, 33 (9): 1933, 2010.
21. MAMBRINI, G. P. Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO₂ via Método Solvotermal. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Tese de doutorado. 94 p.
22. SCHUBERT, U. & HÜSING, N. *Synthesis of Inorganic Materials*. 2nd ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2005. p. 5-6.
23. KUMAR, C. *Nanostructured Oxides*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. p. 424.
24. NOGUEIRA, I. C. Fotoluminescência dos compostos (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ sintetizados com diferentes solventes. São Carlos, Programa de Pós-Graduação

em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2013. Tese de doutorado. 116 p.

25. ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; Ogasawara, T.; Andrade, M. C. “Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química”. *Quim. Nova*, 53(325): 57, 2007.
26. METAXAS, A. C. FOUNDATIONS OF ELECTROHEAT: A unified approach, ed. John Wiley & Sons, 1995.
27. BERNÈDE, J. C. AND ASSMANN, L. “Polycrystalline CuInSe₂ thin films synthesized by microwave irradiation”. *Vacuum* **59**: 885, 2000.
28. BREWER, M. A.; BROWN, I. G.; DICKINSON, M. R.; GALVIN, J. E.; MACGILL, R. A. AND SALVADORI, M. C. “Simple, safe, and economical microwave plasma-assisted chemical vapor deposition facility”. *Rev. Sci. Inst.*, 63 (6): 3389, 1992.
29. VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; VARELA, J. A.; LONGO, L. “Aparato e método para tratamento térmico de materiais cerâmicos por irradiação de microondas”. *Tecn. Desen. Sust.*, **3**: 15, 2007.
30. CAVALCANTE, L. S. Ordem-Desordem: Uma Avaliação Estrutural do Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2009, Tese de Doutorado, 132 p.
31. HECHT, E. Óptica. 2^a ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. p. 103-104.
32. SCOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental, 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.
33. BLASSE, G. & GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials. Berlin, Springer-Verlag, 1994. p.1-77.
34. TAKANA, M. T. S. Estudo das Propriedades Fotofísicas de Molibdatos de Estrôncio dopados com Európio (III)*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2011, Dissertação de mestrado, 60p.
35. KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A.; SINGOVSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUN, V.A.; SOLSKII, I.M. & PEIGNEUX, J.-P. “Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals”. *Phys. Status Solidi A*, **154**: 779, 1996.
36. LEONELLI, R. & BREDNER, J.L. “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 33 (12): 8649, 1986.
37. LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. “Density functional theory calculation of the

- electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder”. *Phys. Rev. B*, **69** (12): 125115, 2004.
38. CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M. SIU. “Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals”. *Cryst. Eng. Comm.*, **14**: 853, 2012.
39. SCZANCOSKI, J.C. ; CAVALCANTE, L S ; JOYA, M R ; ESPINOSA, J.W.M. ; PIZANI, P S ; VARELA, J. A. ; LONGO, E. “Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO_4 powders”. *J. Coll. and Interf. Sci.*, **330**: 227, 2009.
40. ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. C.; VARELA, J. A.; SIU LI, M.; LONGO, E. “Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescence behavior of MnWO_4 crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method”. *Adv. Powder. Techn.*, **23**: 124, 2012
41. GRACIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S; BELTRÁN, A.; AVANSI, W.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ANDRES, J. “Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation”. *J. Appl. Phys.*, **110**: 43501, 2011.
42. CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LIMA, L. F.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Synthesis, Characterization, Anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO_4 ”. *Crystal Growth & Design*, **9**: 1002, 2009.
43. LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; ALMEIDA, M. A. P.; PINHEIRO, A. N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. C.; ANDRÉS, J. “Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study”. *Phys. Chem.*, **118**: 1229, 2014.
44. PARIS, E. C. Estudo de Pós Cerâmicos de PbTiO_3 Utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2000, Dissertação de mestrado, 90 p.
45. PEREIRA, P. F. S. Estudo Espectroscópico do Íon Eu^{3+} Dopado na Matriz de Tungstato de Estrôncio Obtido Através do Processo Sol-Gel Não-Hidrolítico. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2012, Tese de Doutorado, 174 p.
46. WENDLING, M. Semicondutores. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Guaretinguetá/Colégio Industrial de Guaretinguetá Prof^o. Carlos Augusto Patrício Amorim. Material online. Disponível em: < http://www.feg.unesp.br/~jmarcelo/restrito/arquivos_downloads/apostilas/eb2/semicondut_v1.pdf >. Acessado em 23 de abril de 2014.

47. SANTOS, P. K. Degradação do Corante Textil Vermelho GRLX-220 com Ozônio gerado Eletroliticamente. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2010, Dissertação de mestrado, 94 p.
48. SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. “Descoloração e degradação do azo corante Vermelho GRLX-220 por ozonização”. 34 (8): 1315, 2011.
49. KONSTANTINOU, I. K. & ALBANIS, T. A. “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review”. Appl. Catal. B-Environ., 49 (1): 1, 2004.
50. LOPES, O. F. Síntese E Caracterização De Nanopartículas de Nb₂O₅ e Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2013, Dissertação de mestrado, 74 p.
51. GAMA, M. R. “Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais”. Rev. Virt. Quim., 4 (6): 777, 2012.
52. YUA, K.; YANG, S.; BOYD, S. A.; CHEN, H.; SUN, C. “Efficient degradation of organic dyes by BiAg_xO_y”. J. Hazar. Mater., **197**: 88, 2011.
53. NOGUEIRA, F. P.; JARDIM, W. F. “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”. Quim. Nova, 21(1): 69, 1998.
54. FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”. Nature, (London), **238**: 37, 1972.
55. PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F.; “Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water”. J. Catal., 83(2): 404, 1983.
56. PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F.; “Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide”. Environ. Sci. Technol., 17 (10): 628, 1983.
57. NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. “TiO₂ photocatalysis: design and applications”. J. Photoch. Photobio. C, 13 (3): 169, 2012.
58. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. “Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica”. Quim. Nova, 32 (8): 2181, 2009.
59. CAVALCANTE, L. C.; SCZANCOSKI, J. C.; BATISTA, C. N.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. “Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution”. Adv. Pow. Tech., **24**: 344, 2013.
60. SILVA, L. S.; AVANSI JÚNIOR, W.; ANDRÉS, J.; RIBEIRO, C.; MOREIRA, M. L. LONGO, E., MASTELARO, V. R. “Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO₃ powders: microwave-assisted

hydrothermal synthesis and photocatalytic activity”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(29): 12386, 2013.

61. ALMEIDA, D. K A. Desenvolvimento de hidrotermal-microondas para síntese de óxidos nanoestruturados. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Disponível em: <www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/1002/desenvolvimento-hidrotermal-microondas-sintese-oxidos> Acessado em 17 de mar de 2013.

62. RIETVELD, H. M. “A profile refinement method for nuclear and magnetic Structures”. *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65, 1969.

63. LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994). Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 25 abr. 2014.

64. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* **34**: 210, 2001.

65. WOOD D.L. & TAUC, J. “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”. *Phys. Rev. B.*, **5**: 3144, 1972.

66. R. LACOMBA-PERALES, J. RUIZ-FUERTES, D. ERRANDONEA, D. MARTÍNEZ-GARCÍA, A. SEGURA, “Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius”, *Eur. Phys. Lett.*, **83**: 37002, 2008.

67. VISSER, J., Technisch Physische Dienst, Delft Netherlands. ICDD Grant-in-Aid, 1981.

68. WANG, X.; FU, C.; WANG, P.; YU, H.; YU, J. "Hierarchically porous metastable β - Ag_2WO_4 hollow nanospheres: controlled synthesis and high photocatalytic activity". *Nanotechnology* **24**: 165602, 2013.

69. AROCA, R.; “Surface-enhanced vibrational spectroscopy”. John Wiley, Alemanha, 2006, p. 186-246.

70. TURKOVIC, A.; FOX, D. L.; SCOTT, J. F.; GELLER, S.; RUSE, G. F. “High-Temperature Raman-Spectroscopy of Silver Tetra-Tungstate, $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ ”. *Mater. Res. Bull.*, **12**: 189, 1977.

71. LONGO, V. M.; FOGGI, C. C.; FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; ANDRÉ, R. S.; AVANSI, W.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; ANDRÉS, J.; CAVALCANTE, L. S.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E.; "Potentiated Electron Transference in α - Ag_2WO_4 Microcrystals with Ag Nanofilaments as Microbial Agent". *J. Phys. Chem. A*, **xx**:xxxx, 2014.

72. URBACH, F. “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids”. *Phys. Rev.*, **92**: 1324, 1953.

73. MARQUES, A.P.A.; LONGO, V.M.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Shape controlled synthesis of CaMoO_4 “thin films and their photoluminescence property”. *J. Sol. St. Chem.*, **181**: 1249, 2008.
74. TANG, J.; YE, J. “Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides.” *J. Mater. Chem.*, **15**: 4246, 2005.
75. TANG, J.; ZOU, Z.; YE, J “Photophysical and photocatalytic properties of AgInW_2O_8 ”. *J. Phys. Chem. B*, **107**: 14265, 2003.
76. TRANQUILIN, R. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO_4 por intermédio do método hidrotermal. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2013, Tese de Doutorado, 101 p.
77. M. WEIL “The high-temperature modification of magnesium sulfate ($\beta\text{-MgSO}_4$) from single-crystal data”. *Acta Cryst.*, **63**: 172, 2007.
78. GAO, Z.; GU, Y.; ZHANG, Y. “First-Principles Studies on the Structural Transition of ZnO Nanowires at High Pressure”. *J. Nanomaterials*, **2010**:1, 2010.
79. ABDULLAH, A. H. & GAYA, U. I. “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems”. *J. Photoch. Photobio. C*, 9 (1): 1, 2008.
80. HENDERSON, M. A. “A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis”. *Surf. Sci. Rep.*, 66 (6): 185, 2011.
81. KRÖGER, F.A.; VINK, H.J., “Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids”. *Sol. St. Phys.*, **3**: 307, 1956.