

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

*Propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos
tungstatos de ferro e manganês*

Marcio Aurélio Pinheiro Almeida

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração QUÍMICA
INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

*Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS-SP

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A447pf

Almeida, Marcio Aurélio Pinheiro.

Propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos tungstatos de ferro e manganês / Marcio Aurélio Pinheiro Almeida. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
156 f.

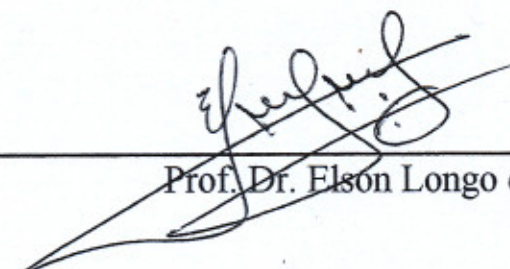
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Química inorgânica. 2. Fotoluminescência. 3. Fotocatálise. 4. Tungstato. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Marcio Aurélio Pinheiro Almeida**, realizada em 01 de março de 2013:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



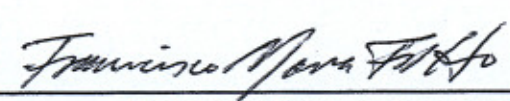
Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Profa. Dra. Clélia Mara de Paula Marques



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos



Prof. Dr. Francisco Moura Filho

“Se pude enxergar mais longe, foi por me ter erguido sobre os ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

Dedicatória

Aos meus pais e irmãos por todo apoio dado durante meu mestrado, pois sem eles eu nunca terminaria meu curso e hoje eu os vejo como sinônimo de garra e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as maravilhas que me foram dadas até hoje. Ao professor Dr. Elson longo pela orientação neste trabalho de Doutorado e pelas oportunidades oferecidas. Ao Laécio Cavalcante, grande pessoa a qual foi responsável pela minha vinda para o LIEC e que desde meu primeiro dia no laboratório sempre esteve me ajudando em tudo que eu precisava. Durante esse tempo muitas coisas foram aprendido através dele, desta forma aprendendo a trabalhar em química dos materiais. Aos meus pais Gonçalo Almeida e Rosivalda Pinheiro Almeida que sempre estiveram me ajudando e me apoiando de todas as decisões. Aos meus irmãos Wagner Almeida e Leila Almeida pelo apoio. À minha madrinha Faraildes Diniz. À minha namorada Regina de Oliveira pelo companheirismo durante doutoramento. Aos amigos do Maranhão, Ulisses Nascimento e Jonas Batista Reis, pela amizade. À professora Maridalva Varão que sempre se mostrou uma grande amiga, estando sempre disponível a me ajudar. Aos amigos do LIEC, Luís Gorup, Cleocir Dalmaschio, Luíz Carvalho e Ana Paula, pela amizade durante o doutoramento. Aos técnicos do laboratório Rorivaldo Camargo, Ricas Tranquilin e Madalena Tursie. Às secretárias, Daniela Caceta, Priscyla Novelim, por sempre estarem à disposição para me ajudar nas mais diversas vezes quando os procurei. Ao Gustavo Von Polhitz pela amizade e aprendizagem durante o curso de mestrado, ensinamentos esses que me foram muito uteis no doutorado. À amizade dos antigos e novos amigos do LERCI: Claudia Rodrigues, Angélica Graminha, Lucas Pozzi, Marília Barbosa, Benedicto Augusto, José da Cruz Júnior, e Patrick Pires Melina Fleitas, João Paulo, Katia de Oliveira, Legna Vegas, Monize da Silva, Murillo Ribeiro, e Wilmer Peña. Aos meus grandes amigos de infância, Weder Santos, Wilson Pereira e Ana Célia Pereira pela amizade.

À FAPESP (Processo nº 2009/53189-8) pela bolsa concedida e apoio financeiro.

PUBLICAÇÕES

- ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Structural Refinement and Photoluminescence Properties of MnWO_4 Nanorods Obtained by Microwave-Hydrothermal Synthesis". *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **22**: 264, 2012.
- ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; 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 Technol.*, **23**: 124, 2012.
- ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; MORILLA-SANTOS, C.; LISBOA, P. N.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; LONGO, E. "Electronic structure and magnetic properties of FeWO_4 nanocrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method". *Mater. Charact.*, **73**: 124, 2012.
- ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; MORILLA-SANTOS, C.; DALMASCHIO, C. J.; RAJAGOPAL, S.; LI, M. S.; LONGO, E. "Effect of partial preferential orientation and distortions in octahedral clusters on the photoluminescence properties of FeWO_4 nanocrystals ". *CrystEngComm*, **14**: 7127, 2012.
- CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; A. C. RABELO, D. I. C. N., D N. C. BATISTA,B; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGOBD, E.; LI, M. S. "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.
- 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. S. "Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals". *Crystengcomm*, **14**: 853, 2012.
- CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI, W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R.; LI, M. S. "Cluster coordination and photoluminescence properties of α - Ag_2WO_4 Microcrystals". *Inorg. Chem.*, **51**: 10675, 2012.
- BOMIO, M. R. D.; CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; TRANQUILIN, R. L.; BATISTA, N. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRES, J.; LONGO, E. "Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO_4 crystals". *Polyhedron*, **13**: 532, 2013.

LISTA DE ABREVIATURAS

AOT - *bis*-(2-etil-hexil)sulfosuccianato de sódio

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

COT – carbono orgânico total

CTAB – trimetil hexadecil amônio

EG – etilenoglicol

FL – fotoluminescência

g – “gerarde”(função par)

i-PrOH – álcool isopropílico

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MH –microondas hidrotérmico

OR – “Oswald Ripening”

OT – “oriented attachment”

P25 - dióxido de titânio(degusa)

PEG – polietilenoglicol

POA – processo oxidativo avançado

Rh 6G – rodamina 6G

Rh B – rodamina B

SDS - dodecil sulfato de sódio

TLMC – transição ligante metal centrado

u – “angerarde” (função ímpar)

UV – ultravioleta

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - Resultados de Refinamento Rietveld do MnWO_4 referência.... | 44 |
| TABELA 2 - Modos vibracionais correspondentes às tentativas de atribuições para espectro de infravermelho e deslocamento Raman..... | 53 |
| TABELA 3 - Valores de área superficial específica para compostos de MnWO_4 , obtidos sobre ação de diferentes agentes surfactantes..... | 58 |
| TABELA 4 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh B com MnWO_4 | 68 |
| TABELA 5 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh 6G com MnWO_4 | 75 |
| TABELA 6 - Resultados de Refinamento Rietveld de FeWO_4 referência..... | 80 |
| TABELA 7 - Valores de área superficial para compostos de FeWO_4 , obtidos sob ação de diferentes agentes surfactantes..... | 86 |
| TABELA 8 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh B com FeWO_4 | 94 |
| TABELA 9 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh 6G com FeWO_4 | 98 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - Energias relativas de bandas de valência e de condução para um semicondutor..... | 4 |
| FIGURA 2 - Representação esquemática de transição óptica entre bandas de valência e banda de condução em: (a) transição de <i>band gap</i> direto e b) transição de <i>band gap</i> indireto..... | 5 |
| FIGURA 3 - Mecanismo de formação do radical hidroxila e oxidação de poluentes orgânicos usando um semicondutor..... | 16 |
| FIGURA 4 - Estruturas de: a) Rodamina 6G e b) Rodamina B..... | 19 |
| FIGURA 5 - Espectro eletromagnético..... | 23 |
| FIGURA 6 – Sistema microondas hidrotérmico adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator..... | 30 |
| FIGURA 7 - Difratoogramas dos nanocristais de MnWO ₄ . (I) b) obtido com série AOT1, c) obtido com série AOT2, e d) obtido com série AOT3. (II) b) obtido com série SDS1, c) obtido com série SDS2, e d) obtido com série SDS3. Todos os difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de MnWO ₄ referência..... | 40 |
| FIGURA 8 - Difratoogramas de raios X de nanocristais de MnWO ₄ . (I) b) obtido com série EG1, c) obtido com série EG2, e d) obtido com série EG3. (II) b) obtido com série PEG1, c) obtido com série PEG2, e d) obtido com série PEG3. Para todos difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de MnWO ₄ referência..... | 42 |
| FIGURA 9 - Esquema de representação de uma célula unitária monoclinica do MnWO ₄ ilustrando as distorções nos clusters octaédricos de MnO ₆ e WO ₆ | 43 |
| FIGURA 10 - Imagens de MEV e MET para nanocristais de MnWO ₄ obtidos: a) MnWO ₄ referência, (b) com AOT1, (c) com SDS1, (d) com | |

| | |
|---|----|
| CTAB1, (e) TEM, com EG1, e (e) com PEG1..... | 45 |
| FIGURA 11 – Imagens de: a) microscopia de transmissão para o composto de MnWO ₄ SDS1, b) microscopia de transmissão de alta resolução para o composto de MnWO ₄ SDS1..... | 47 |
| FIGURA 12 - Esquema ilustrativo do crescimento de cristais de MnWO ₄ e FeWO ₄ , sem adição de surfactantes e com emprego de surfactantes (AOT, SDS e CTAB). a) mecanismo de “ <i>Ostwald Ripening</i> ” e b) mecanismo “ <i>oriented attachment</i> ”..... | 48 |
| FIGURA 13 - Espectros vibracionais de Infravermelho de nanocristais de MnWO ₄ : (I) série MnWO ₄ AOT, e (II) série MnWO ₄ SDS..... | 50 |
| FIGURA 14 - Espectros vibracionais de Infravermelho de nanocristais de MnWO ₄ : (I) série MnWO ₄ EG, e (II) série MnWO ₄ PEG..... | 52 |
| FIGURA 15 - Espectros vibracionais Infravermelho de nanocristais de: a) MnWO ₄ referência, e b) série MnWO ₄ AOT..... | 55 |
| FIGURA 16 - Espectros vibracionais Raman de nanocristais de MnWO ₄ : (I) série MnWO ₄ SDS, (II) série MnWO ₄ CTAB, (III) série MnWO ₄ EG e (IV) série MnWO ₄ PEG..... | 56 |
| FIGURA 17 - Espectros de reflectância difusa para nanocristais de MnWO ₄ : a) série MnWO ₄ referência; b) série MnWO ₄ AOT; c) série MnWO ₄ SDS; d) série MnWO ₄ CTAB; e) série MnWO ₄ PEG; f) série MnWO ₄ EG..... | 60 |
| FIGURA 18 - Fotoluminescência dos nanocristais de MnWO ₄ : (a) série MnWO ₄ AOT, (b) série MnWO ₄ SDS, (c) série MnWO ₄ CTAB, (d) série MnWO ₄ PEG, e (e) série MnWO ₄ EG..... | 62 |
| FIGURA 19 - Esquema de diagrama de níveis de energia para luminescência em estrutura wolframita. As setas verticais mostram transições de absorção e emissão. As setas pontilhadas indicam transições proibidas pôr paridade. Transições do nível radiativa(acoplamento “ <i>spin</i> ” orbita) ³ T ₁ , responsável por longos tempos de decaimento radiativo a | |

| | |
|--|----|
| temperaturas baixas, são também mostradas..... | 64 |
| FIGURA 20: Modelo de teoria de bandas para a fotoluminescência do CaMoO_4 | 65 |
| FIGURA 21 - Fotólise dos corante Rh B e Rh 6G: (a) curva de decaimento na fotólise de Rh B, (b) perfis cinéticos da fotólise de Rh B..... | 69 |
| FIGURA 22 - (a) Perfil do espectro UV-vis de degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, (b) curva de decaimento da degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, (c) cinética de degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, e (d) cinética de degradação de Rh B com emprego de P25..... | 70 |
| FIGURA 23 - Cinética de degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 : (a-b) série MnWO_4 SDS, (c-d) série MnWO_4 EG, e (e-f) série MnWO_4 CTAB..... | 72 |
| FIGURA 24 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, $1,10^{-5}$ mol/L à 20 °C: a) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de MnWO_4 AOT2. Cinética de degradação de Rh 6G com emprego de: b) série MnWO_4 AOT, c) série MnWO_4 SDS, d) série MnWO_4 CTAB, e e-f) série MnWO_4 EG como catalisador..... | 74 |
| FIGURA 25 - Difrátogramas de nanocristais de FeWO_4 . (I) b) obtidos com AOT1, c) obtido com AOT2, e d) obtido com AOT3. (II) b) obtido com SDS1, c) obtido com SDS2, e d) obtido com SDS3. Todos os difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de FeWO_4 referência..... | 77 |
| FIGURA 26 - Difrátogramas de nanocristais de FeWO_4 . (I) b) obtido com EG1, c) obtido com EG2, e d) obtido com EG3. (II) b) obtido com PEG1, c) obtido com PEG2, e d) obtido com PEG3. Para todos difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de FeWO_4 referência..... | 79 |
| FIGURA 27 - Esquema de representação de uma célula unitária monoclinica de FeWO_4 ilustrando as distorções nos clusters octaédricos de | |

| | |
|--|----|
| FeO ₆ e WO ₆ | 80 |
| FIGURA 28 - Imagens de baixa magnificação e alta resolução de microscopia transmissão eletrônica de: (a, b) FeWO ₄ referência, (c, d) FeWO ₄ AOT1, e (e, f) FeWO ₄ SDS1..... | 82 |
| FIGURA 29 - Imagens de microscopia transmissão eletrônica. a) baixa magnificação de FeWO ₄ CTAB1, e b) alta resolução de FeWO ₄ CTAB1..... | 83 |
| FIGURA 30 - Imagens de baixa magnificação e alta resolução de microscopia transmissão eletrônica de: (a, b) FeWO ₄ EG1, e (c, d) FeWO ₄ PEG1..... | 85 |
| FIGURA 31 - Espectro de reflectância difusa de nanocristais de FeWO ₄ : a) FeWO ₄ referência; b) série FeWO ₄ AOT; c) série FeWO ₄ SDS; d) série de FeWO ₄ AOT; e) série FeWO ₄ CTAB; f) série FeWO ₄ EG; g) série FeWO ₄ PEG..... | 89 |
| FIGURA 32 - Fotoluminescência de nanocristais de FeWO ₄ : FeWO ₄ referência, b) série FeWO ₄ AOT, c) série FeWO ₄ SDS, d) série FeWO ₄ AOT, (e) série FeWO ₄ CTAB, (f) série FeWO ₄ , EG, (g) série FeWO ₄ PEG.. | 91 |
| FIGURA 33 - (a) Diminuição do espectro de absorção do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO ₄ como catalisador, (b) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO ₄ como catalisador, (c) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de FeWO ₄ como catalisador, e (d) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de P25 como catalisador..... | 93 |
| FIGURA 34 - (a) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO ₄ AOT como catalisador, (b) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de FeWO ₄ AOT como catalisador, (c) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO ₄ EG como catalisador, (d) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B | |

| | |
|---|-----|
| com emprego FeWO ₄ EG como catalisador..... | 95 |
| FIGURA 35 - Descoloração do Rh 6G durante a degradação com FeWO ₄ EG3..... | 96 |
| FIGURA 36 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G 1,10 ⁻⁵ mol/L com FeWO ₄ (15 mg) à 20 °C, pH 4: a) redução da concentração de Rh 6G em função do tempo; b, d) redução da intensidade do espectro de absorção durante a degradação de Rh 6G com FeWO ₄ (referência e EG3) e c) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO ₄ , FeWO ₄ EG3 e TiO ₂ | 97 |
| FIGURA 37 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, 1,10 ⁻⁵ mol/L à 20 °C: (a, c) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de FeWO ₄ AOT2 e FeWO ₄ CTAB3; (c, d) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO ₄ AOT2 e FeWO ₄ CTAB3..... | 99 |
| FIGURA 38 - Perfis de cinética de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, 1,10 ⁻⁵ mol/L à 20 °C: a) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de FeWO ₄ , em diferentes pHs e com sequestradores radical hidroxila; b) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO ₄ como catalisador em diferentes pHs. c) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de TiO ₂ , FeWO ₄ , FeWO ₄ EG3 com N ₂ , FeWO ₄ EG3 com <i>i</i> -POH, FeWO ₄ EG3. d) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de TiO ₂ , FeWO ₄ , FeWO ₄ EG3 com N ₂ , FeWO ₄ EG3 com <i>i</i> -POH, FeWO ₄ EG3..... | 102 |
| FIGURA 39 - Mecanismo de formação do radical hidroxila e hidroperoxila na oxidação de Rh 6G, usando MWO ₄ (M=Mn ²⁺ ou Fe ²⁺) como catalisador..... | 105 |

RESUMO

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES E FOTOCATALÍTICAS DOS TUNGSTATOS DE FERRO E MANGANÊS. Foram sintetizados compostos de MnWO_4 e FeWO_4 , com emprego de AOT, SDS, CTAB, EG e PEG 200 como agentes surfactantes, o que foi comprovado pelos difratogramas de raios X. Ademais, esses compostos foram também caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MEV revelaram que a morfologia para os compostos de MnWO_4 , foram mudadas para palcas (AOT e SDS) e partículas (CTAB, EG e PEG 200) quando os surfactantes foram empregados no meio reacional, enquanto o compostos obtido sem o emprego de surfactantes, apresentaram morfologia de bastões. Os valores de *band gap* encontrados para os compostos de MnWO_4 variaram de 2,1 a 2,9 eV, enquanto que os valores de “*band gap*” para os compostos de FeWO_4 foram bem menores, variando entre 1,6 a 2,2 eV, sendo que estes valores foram menores que os valores de “*band gap*” dos compostos obtidos sem o emprego de surfactantes. Estes comportamento podem ser atribuídos à presença de defeitos. Os dados de fotoluminescência tanto para MnWO_4 , quanto os de FeWO_4 , apresentaram intensidade de fotoluminescência bem maior do que os compostos referência (MnWO_4 e FeWO_4), o que pode ser atribuído aos diferentes tipos de defeitos de superfície e diferentes interações entre os clusters. A fotodegradação dos corantes rodamina B e rodamina 6G pelos nanocristais de MnWO_4 mostra-se pouco eficiente, enquanto, os compostos de FeWO_4 mostraram-se mais eficientes, dando grnade destaque para os compostos obtidos com EG e PEG 200.

ABSTRACT

PHOTOLUMINESCENT AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF IRON AND MANGANESE TUNGSTATES. MnWO_4 and FeWO_4 compounds were synthesized, employing AOT, SDS, CTAB, EG, and PEG 200 as surfactants agents, which was proved by X-ray diffraction. Furthermore, these compounds were also characterized by vibrational spectroscopy in the infrared, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The SEM images showed that the morphology of the compounds of MnWO_4 , were changed to plates (AOT and SDS) and particles (CTAB, PEG and EG 200) when the surfactants were employed in the reaction, while the achieved compound without the use of surfactants, showed morphology of rods. The band gap values of “*band gap*” found for the compounds of MnWO_4 ranged from 2.1 to 2.9 eV, while the values of “band gap” for compounds of FeWO_4 were much smaller, ranging between 1.6 to 2.2 eV, and these values were lower than the values of “*band gap*” of the compounds obtained without the use of surfactants. These behaviors can be attributed to the presence of defects. The data photoluminescence in both of MnWO_4 , as those of FeWO_4 , showed photoluminescence intensity far greater than the reference compounds (MnWO_4 and FeWO_4) which can be assigned to different types of surface defects and interactions among different clusters. The photodegradation of the dyes rhodamine B and rhodamine 6G by nanocrystals MnWO_4 proves ineffective, while, FeWO_4 compounds were more effective, giving greater emphasis to the ones obtained with EG and PEG 200.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| Lista de abreviaturas..... | vii |
| Lista de tabelas..... | viii |
| Lista de figuras..... | ix |
| Resumo..... | xiv |
| Abstract..... | xv |
| Capítulo I - Introdução | |
| 1 - Introdução..... | 2 |
| 1.1 Absorção da luz por um sólido..... | 3 |
| 1.2 Fenômeno da luminescência..... | 8 |
| 1.2.1 Fotoluminescência dos óxidos..... | 9 |
| 1.3 Processos oxidativos avançados..... | 11 |
| 1.3.1 Fotocatálise heterogênea: um breve histórico..... | 13 |
| 1.3.2 Aplicação dos óxidos em fotocatalise..... | 17 |
| 1.3.3 Degradação fotocatalítica de Rodamina B e Rodamina 6G..... | 18 |
| 1.4 Síntese de óxidos com emprego de microondas..... | 22 |
| 1.5 Obtenção de tungstatos de manganês e de ferro..... | 26 |
| 1.6 Objetivo..... | 28 |
| Capítulo II - Parte Experimental | |
| 2 - Parte experimental..... | 30 |
| 2.1 Metodologia de preparo de compostos de $MnWO_4$ e $FeWO_4$ | 30 |
| 2.2 Difração de raios x..... | 31 |
| 2.3 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão..... | 32 |
| 2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... | 32 |
| 2.5 Espectroscopia vibracional Raman..... | 32 |
| 2.6 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível..... | 33 |
| 2.7 Medidas de área superficial..... | 33 |
| 2.8 Medidas de fotoluminescência..... | 34 |
| 2.9 Mediadas de fotodegradação..... | 34 |

| | |
|--|------------|
| 2.10 Medidas de carbono orgânico total..... | 35 |
| Capítulo III - Resultados e discussão | |
| 3 - Resultados e discussão..... | 38 |
| 3.1 Caracterizações e propriedades dos compostos de $MnWO_4$ | 38 |
| 3.1.1 Difração de raios X | 38 |
| 3.1.2 Investigação da morfologia..... | 44 |
| 3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman-FT..... | 48 |
| 3.1.4 Análises da área superficial específica..... | 57 |
| 3.1.5 Propriedades ópticas..... | 58 |
| 3.1.6 Fotoluminescência..... | 61 |
| 3.1.7 Fotocatalise..... | 67 |
| 3.2 Caracterização e propriedades dos compostos de $FeWO_4$ | 76 |
| 3.2.1 Difração de raios X..... | 76 |
| 3.2.2 Investigação da morfologia..... | 81 |
| 3.2.3 Análises da área superficial específica..... | 85 |
| 3.2.4 Propriedades ópticas..... | 87 |
| 3.2.5 Fotoluminescência..... | 89 |
| 3.2.6 Fotocatálise..... | 92 |
| 3.3 Influencia do pH na cinética de degradação..... | 100 |
| 3.4 Mecanismo de degradação do corante Rh 6G..... | 102 |
| Capítulo IV – Conclusões | |
| 4 - Conclusões..... | 108 |
| Referências bibliográficas | |
| Apêndice | |

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1 - Introdução

As propriedades dos materiais têm atraído bastante atenção dos pesquisadores nas últimas décadas, em função da procura de novos materiais inorgânicos com diversas aplicações, e com isso apresentando como ferramenta principal a síntese química de materiais nanoestruturados.¹⁻³ Dentro dessa perspectiva, criou-se o termo “nanotecnologia”, a qual tem como objetivo a manipulação de materiais em escala nanométrica, o que geralmente se enquadra na faixa de 1 a 100 nm.⁴

Nas últimas décadas, as pesquisas têm mostrado que as propriedades eletrônicas dos materiais podem ser modificadas quando seus tamanhos são reduzidos para a escala nanométrica, bem como o controle da forma e composição química.⁵⁻⁷ Além disso, a síntese de nanocompostos usando moléculas orgânicas como templates tem sido largamente relatada na literatura,^{8,9} sendo que até mesmo o próprio sistema vivo se utiliza de tal artifício para a obtenção de diversos biomateriais.¹⁰ Tais mudanças, por sua vez, podem favorecer uma enorme quantidade de aplicações em diversos campos, melhorando assim a qualidade de vida do homem moderno.

Os tungstatos dos metais de transição representam uma relevante classe de compostos inorgânicos úteis em diversas aplicações. Tungstatos ligados a cátions bivalentes de alta densidade eletrônica (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Sr^{2+}), geralmente possuem uma estrutura do tipo sheelita, em que os átomos de tungstênio exibem uma coordenação tetraédrica. Diferentemente da condição anterior, os tungstatos de baixa densidade eletrônica, (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+}) possuem uma estrutura do tipo wolframita (ZnWO_4), em que o átomo de tungstênio exibe uma coordenação octaédrica.¹¹

Nos últimos anos, o interesse por tungstatos de metais de transição tem aumentado.¹²⁻¹⁸ Isso é atribuído ao fato de que esses materiais possuem um grande número de propriedades físico-químicas, as quais são promissoras para

diversas aplicações tecnológicas, tais como: catálise,¹⁹ componentes ópticos,²⁰ sensores de umidade²¹ e dispositivos magnéticos.^{11, 19, 22-25} Além do mais, outras propriedades como, anodo em bateria de lítio,²⁶ e propriedades antitumorais²⁷ são potencialmente considerados para outras possíveis aplicações. Neste trabalho, temos mostrados que os tungstato de manganês e tungstato de ferro, por pertencerem a tal classe, estes além de apresentarem propriedades ópticas, mostram-se bastante promissores na degradação de corantes orgânicos, sendo que, dependendo do método de obtenção, tais propriedades podem ser potencializadas ou não, fato este que não se encontra descrito na literatura.

1.1 Absorção da luz por um sólido

As propriedades ópticas dos sólidos são fortemente dependentes das bandas de energia, de maneira que são explicadas pela teoria de bandas.²⁸ O processo de absorção de um sólido, gerando transições eletrônicas, ocorre quando um elétron em seu estado fundamental, afetado por uma fonte de radiação, vai para um estado excitado, passando este a ocupar um estado de maior energia. Tal processo de absorção é dependente da temperatura e, com isso, alterações podem ocorrer devido à injeção de cargas no material, pois a presença dessas cargas leva à ocupação de diversos estados energético que podem participar de transições eletrônicas.²⁹

A banda que contém elétrons de mais alta energia é chamada de banda de valência, já os níveis de mais baixa energia não ocupados são chamados de banda de condução.^{30, 31} Entre essas duas bandas existe um intervalo de energia não acessível aos portadores de carga, sendo designada por energia de hiato, ou em inglês, “*band gap*” (E_g), Figura 1. Este é um dos parâmetros mais importantes para

a física de semicondutores, determinando, por sua vez, as propriedades elétricas e ópticas destes materiais.³²

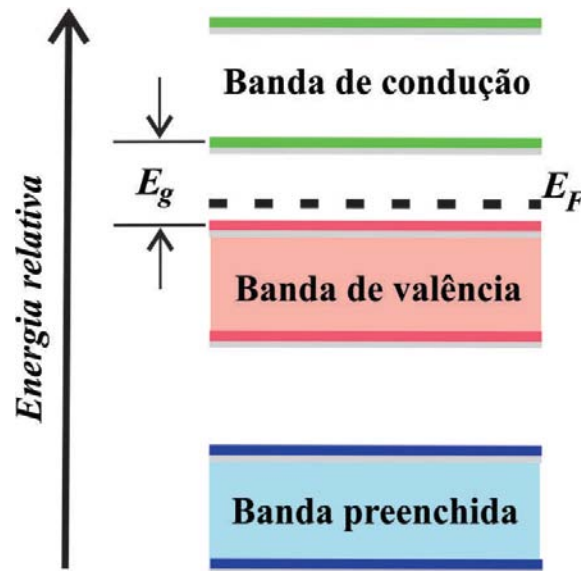


FIGURA 1 - Energias relativas das bandas de valência e de condução para um semicondutor (com modificações).³³

As transições eletrônicas ocorridas nas bandas de energias e nos semicondutores são acompanhadas por emissão/absorção de fótons, os quais devem conservar a energia e o momento.³⁴ Para que isso ocorra, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução devem estar na mesma região de simetria do sólido, ou seja, na mesma zona de Brillouin. Quando as transições eletrônicas ocorrem obedecendo a essa condição, emitindo assim fótons de energia no decaimento de mesma zona de Brillouin, as mesmas são classificadas como tipo do tipo direto, possuindo um *band gap* do tipo direto.³⁴

Por outro lado, quando a transição eletrônica entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução envolve uma mudança de momento e, portanto a participação de fônons, esse tipo de transição é chamado de indireto, pois o *band gap* se encontra localizado entre regiões distintas da zona de Brillouin.³⁴ Assim, em semicondutores de *band gap* indireto, é possível ocorrer

uma transição através da zona proibida de energia, com a emissão ou absorção de fótons, desde que este acompanhe a emissão ou absorção de fônons, conforme a ilustração da Figura 2.

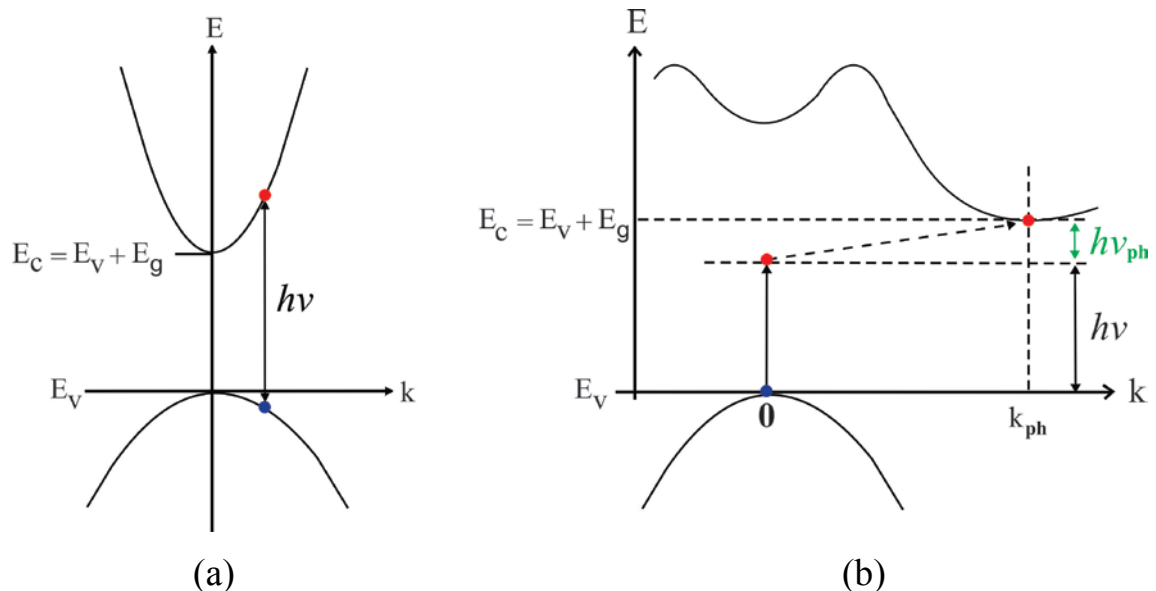


FIGURA 2 - Representação esquemática de transição óptica entre bandas de valência e banda de condução em: (a) transição de *band gap* direto e b) transição de *band gap* indireto.³⁴

As medidas ópticas constituem o meio mais importante para se determinar a estrutura de bandas dos semicondutores. As transições eletrônicas induzidas por fótons podem ocorrer entre diferentes bandas, as quais direcionam para uma determinação da energia de banda. As medidas ópticas também podem ser feitas por meio de estudos de vibração da rede (fônons). As propriedades ópticas dos semicondutores podem ser caracterizadas pelo índice de refração:

$$n = n_r - ik_e \quad (1)$$

O índice de refração n_r determina a velocidade de propagação no meio (assumindo o meio como sendo um vácuo, tendo comprimento de onda λ_0).

$$n_r = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (2)$$

A parte imaginária, k_e , chamada de coeficiente de extinção, determina o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \quad (3)$$

Nos semicondutores, o coeficiente de absorção é uma forte função de comprimento de onda ou de energia do fóton. Próximo à borda de absorção, o *band gap* (E_g) dos semicondutores pode ser estimado a partir de um espectro de absorção, em que a equação de Tauc^{35, 36} pode ser utilizada:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

em que: A é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência de onda, E_g é a energia de banda proibida e n é o número de possíveis transações eletrônicas que podem ocorrer no semicondutor. De acordo com a transição envolvida, n pode ser 1/2, 3/2, 2 e 3 para as transições permitida direta, proibida direta, permitida indireta e proibida indireta, respectivamente.³⁷⁻⁴²

A equação de Tauc é aplicada aos espectros de absorvância e, por meio destes, obtém-se o coeficiente de absorção. Quando o espectro do semiconductor é obtido por meio de reflectância difusa, este pode ser convertido para a função de Kubelka-Munk.^{43,44}

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty}^2)}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (5)$$

onde R_{∞} é a reflectância difusa, k é coeficiente de absorção e s é o coeficiente de espalhamento. Na equação de Kubelka-Munk, k é igual a 2α . Assim, considerando o coeficiente de espalhamento como sendo constante durante a medida, encontraremos o valor de $F(R_{\infty})$. Desse modo, o eixo na vertical pode ser convertido para $F(R_{\infty})$ (também chamado de função de Kubelka-Munk), sendo esta proporcional ao coeficiente de absorção. Desta forma, na equação de Tauc pode ser substituído por $F(R_{\infty})$, sendo então possível estimar o valor de E_g na seguinte fórmula:

$$[F(R_{\infty})hv] = A(hv - E_g)^n \quad (6)$$

Utilizando-se a função de Kubelka-Munk, $(hvF(R_{\infty}))^n$, é possível encontrar um valor aproximado de “band gap”. O “band gap” pode ser obtido por meio da curva obtida de $((hvF(R_{\infty}))^n$ versus hv , e extrapolando para zero o “fit” linear da curva, o que frequentemente é chamado de extrapolação de Tauc.^{43,44}

1.2 Fenômeno da luminescência

Desde a luz verde dos vaga-lumes aos tubos catódicos da televisão, passando pelas placas de sinalização e pela identificação de manchas de sangue, a luminescência é amplamente utilizada em diversas áreas do nosso cotidiano.⁴⁵ O processo de emissão de luz, ou radiação eletromagnética por intermédio de conversão de energia é conhecido como luminescência. Esse processo ocorre quando os elétrons retornam ao seu estado inicial a partir de um estado excitado, emitindo fótons. Além do mais, este pode ser generalizado como fenômeno que pode ocorrer para substâncias sólidas, líquidas e gasosas, sendo este um composto orgânico ou inorgânico.

De acordo com a energia utilizada para promover a transição eletrônica entre os níveis de energia, a luminescência pode ser dividida em vários tipos: termoluminescência (excitação promovida pela estimulação térmica), triboluminescência (excitação promovida pela fricção, quebra ou esmagamento), radioluminescência (excitação provocada pelo bombardeio de raios X, partículas alfa ou beta de alta energia), bioluminescência (excitação provocada pela energia derivada de reações bioquímicas), quimiluminescência (excitação promovida por reação química), catodoluminescência (excitação promovida por bombardeamento de elétrons), eletroluminescência (excitação promovida por uma corrente elétrica), e fotoluminescência (excitação promovida por absorção dos fótons).³⁷

A fotoluminescência por si própria pode ser dividida em dois tipos: *fluorescência* e *fosforescência*. Na fluorescência, após a molécula absorver a radiação em um estado vibracional no estado fundamental eletrônico, ela é promovida para um dos vários níveis vibracionais no estado eletrônico excitado mais energéticos no qual geralmente o estado singlete é excitado. A molécula, em um alto nível vibracional do estado excitado, retorna rapidamente para um menor nível de vibração deste estado, o que faz perdendo energia para outras moléculas

(decaimento não-radiativo). As moléculas vizinhas liberam o excesso de energia na forma de outros possíveis modos de vibração e rotação. A fluorescência ocorre no momento em que a molécula retorna para o estado fundamental eletrônico (decaimento radiativo), a partir do estado singleto excitado por emissão de fótons.

Na fluorescência a radiação emitida cessa imediatamente após a excitação desaparecer, caracterizando-se por emissões que não envolvem mudança de spin ($S \rightarrow S$, $T \rightarrow T$). Na fosforescência, a emissão espontânea continua durante intervalos de tempo longos ($> 10^{-5}$ s)⁴⁶. Assim, a molécula no estado excitado pode efetuar um cruzamento inter sistema e uma transição não radiativa entre os estados de diferentes multiplicidades, passando a ser um estado tripleto.

Embora as transições entre estados de multiplicidade diferentes (singleto e tripleto) sejam proibidas pela regra de seleção, elas podem ocorrer devido ao acoplamento *spin-orbita*.⁴⁷ O mecanismo de cruzamento inter-sistema (Figura 3) será importante quando a molécula tiver átomos pesados, pois o acoplamento *spin-orbita* será grande o suficiente para uma quebra da regra de seleção, permitindo assim que a molécula possa emitir fracamente. Deste modo, a emissão na fosforescência sempre será acompanhada pela mudança de spin ($T \rightarrow S$). Diante do exposto, a fosforescência sempre envolverá o armazenamento de energia e uma emissão de forma lenta.

1.2.1 Fotoluminescência dos óxidos

Nos óxidos, a fotoluminescência (FL) é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas. Essas transições ocorrem devido à presença de íons metálicos, os quais podem ser: alcalinos, alcalinos terroso, de transição e terras-raras. Em razão das propriedades eletrônicas, muitas são as pesquisas que têm sido desenvolvidas na área de fotoluminescência em compostos inorgânicos, pois a sua intensidade e faixa espectral variam de acordo com o método de

obtenção, constituição do íon metálico⁴⁸⁻⁵⁵ ou até mesmo o tipo de terra-rara usado como dopante.⁵⁶⁻⁶¹

A fotoluminescência dos vários tungstatos de metais como, CaWO_4 ,⁶² BaWO_4 ,¹² PbWO_4 ,⁶³ e ZnWO_4 ,⁶⁴ tem sido largamente estudada, em razão desses tungstatos possuírem fotoluminescência na região do visível. Desta forma, esses compostos podem apresentar um alto potencial para a indústria eletrônica.⁶⁵ Hu e colaboradores⁵ investigaram a influência da dopagem de zinco na fotoluminescência em tungstato de cálcio. Em seu trabalho, foi observado uma considerável redução na intensidade da fotoluminescência com o aumento do percentual de Zn^{2+} , o que foi atribuído a variação de microestrutural, provocado pela redução do tamanho das partículas para tamanhos nanométricos. Zhang e colaboradores⁶⁶ analisaram o comportamento da fotoluminescência em função da temperatura para microesferas de CaWO_4 e PbWO_4 no qual foi observado uma forte dependência desta propriedade eletrônica com a variação da temperatura.⁶⁶ Para compostos de MnWO_4 e FeWO_4 , pouco tem sido mostrado a respeito da fotoluminescência^{17, 20, 41, 67, 68}, sendo, portanto, pouco explorado.

É de consenso geral que a fotoluminescência de tungstatos de metais, MWO_4 , (M = metal), em parte é atribuída às transições eletrônicas ocorridas no ânion WO_4^{2-} ,^{12, 62-64} mas os defeitos (vacâncias de oxigênio) e as distorções na rede, contribuem para uma mudança da mesma.^{62, 69-71} Em nosso grupo, tem sido mostrado que tanto para o tungstato de manganês, quanto para o de ferro, a fotoluminescência, além de depender da morfologia, também é influenciada por uma série de defeitos criados no processo de nucleação na formação da morfologia.^{62, 72-74}

1.3 Processos oxidativos avançados

Com o aumento da população mundial, criou-se a necessidade de desenvolver novas tecnologias/produtos que venham a suprir as necessidades da sociedade moderna. Dentro desse segmento, as indústrias voltadas para a produção de têxteis, papéis, cosméticos, alimentos, “toners”/cartuchos para impressão, indústrias farmacêuticas e curtumes apresentam destaque. Porém, nos processos de produção realizados por essas indústrias, são usados diversos reagentes químicos responsáveis por gerar subprodutos que, em sua grande maioria, são descartados no meio ambiente sem o devido tratamento.⁷⁵⁻⁷⁷

As indústrias de tecido, papéis e curtimento de couros possuem um dos processos de maior geração de poluentes que são jogados ao meio ambiente, dentre eles, destacam-se os corantes orgânicos. Esses agentes poluidores contribuem quantitativa e qualitativamente para uma alta carga de rejeitos e, conseqüentemente, acarretando sérios problemas ao meio ambiente.⁷⁶ Portanto, a oxidação química é o processo pelo qual uma substância perde elétrons, tendo como resultado o aumento de seu número de oxidação. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3) são as substâncias utilizadas como agentes oxidantes, porém, apresentando uma cinética muito lenta. A mesma reação na presença de radicais livres pode atingir taxas de velocidades de 1 milhão a 1 bilhão de vezes.

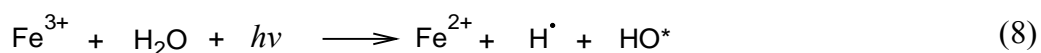
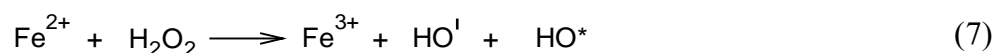
Os Processos de Oxidação Avançados (POAs), que se enquadram nas oxidações químicas, são definidos como reações que envolvem a geração em situ de radicais oxidantes, apresentando estes a capacidade de oxidarem moléculas orgânicas/inorgânicas (contaminantes em águas), e obtendo como subprodutos o dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) ou ânions inorgânicos (não tóxicos ou de menor potencial tóxico). Esse tipo de processo tem recebido crescente atenção como uma tecnologia emergente, limpa e eficiente para o tratamento de ar e água contaminados. Assim, a principal vantagem dessa tecnologia é que ela pode

destruir por completo ou parcialmente os compostos orgânicos à temperatura ambiente, convertendo-os em vários intermediários e produtos finais menos tóxicos, tais como os ácidos carboxílicos, dióxido de carbono e íons halogenetos.

Os processos oxidativos avançados se enquadram dentro dos métodos fotoquímicos. Estes, por sua vez, têm como principal característica a formação de agentes oxidantes, estabelecendo como alvo as moléculas orgânicas e inorgânicas.⁷⁸ Esse processo, por se tratar de catálise, pode ser dividido em duas grandes classes de reações: (1) catálise homogênea e (2) catálise heterogênea. Na catálise homogênea, todos os constituintes estão em uma mesma fase. O catalisador pode ser um íon de metal de transição, composto de coordenação ou organometálico catalisado em uma reação redox.⁴⁷

Por outro lado, na catálise heterogênea, um ou mais constituintes estão em diferentes fases, sendo que as reações ocorrem geralmente na superfície do catalisador sólido, os quais geralmente se apresentam na forma de óxidos, ou até mesmo suportados em substratos como alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, dentre outros.⁷⁹⁻⁸³

Em se tratando de POAs em sistemas homogenêos, o processo Fenton é um dos mais estudados. Dentre as principais vantagens do processo Fenton (equação 7), é possível destacar a simplicidade operacional que resulta do seu caráter homogêneo, assim como a sua elevada eficiência de degradação, podendo esta última ser ainda melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza os processos Foto-Fenton (equações 7-9).⁸⁴



Os principais agentes oxidantes usados nos POAs são radicais de hidroxila, superóxido e oxigênio singlete, os quais podem reagir com compostos orgânicos ou inorgânicos em taxas de reação muito elevadas. Em particular, os radicais de hidroxila podem atacar a maioria dos compostos orgânicos, não sendo para isso seletivos, pois em uma fila de reatividade, eles se encontram no topo, possuindo um potencial redox de +2,80 V, ficando somente atrás do radical fluoreto (+3,03 V).⁸⁵

De fato, o radical de hidroxila é descrito na maioria dos trabalhos publicados^{78, 85-88} como o principal agente oxidante de contaminantes orgânicos, porém, existem algumas publicações com a descrição de que o oxigênio singlete também pode ser gerado na superfície de óxidos, além de participar do processo de oxidação de moléculas orgânicas.⁸⁹⁻⁹³

1.3.1 Fotocatálise heterogênea: um breve histórico

A fotocatálise heterogênea é geralmente imaginada como uma catálise de uma reação fotoquímica na superfície de um sólido, onde dois tipos de reações ocorrem simultaneamente: a oxidação, provocada pelas deficiências eletrônicas (h^+), e a redução, causada pelos elétrons (e^-) na banda de condução.

Os primeiros registros de fotocatálises na literatura são reportados nos trabalhos de Eibner, na descoloração do pigmento azul da prússia sob irradiação da luz em óxido de zinco (ZnO).⁹⁴⁻⁹⁶ Porém, Fujishima⁸⁶ descreveu os trabalhos de Renz, em 1921, como sendo os primeiros relatos de fotocatálise na redução de TiO_2 , com irradiação de luz e em solução contendo glicerol.^{86, 97} Serpone e colaboradores,⁹⁶ em sua revisão descrevem os trabalhos de Plotnikow como sendo os primeiros relatos de fotocatálise, pois Fujishima em sua revisão, descreve que talvez alguns ou outros trabalhos poderiam ter passados despercebidos em sua revisão.⁸⁶

De fato, tanto Eibner, quanto Renz, ou até mesmo Plotnikow, tiveram a mesma observação, porém, somente com os trabalhos de Baur e Perret, em que se descreveu a redução da prata em uma reação fotocatalítica, fornecendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi que se deu início ao mecanismo de redox.^{86,98}

Já de posse de uma fundamentação das possíveis reações com o emprego de óxidos como ZnO e TiO_2 , Goodeve e Jacobsen fizeram vários trabalhos em que tentavam entender o então mecanismo redox proposto por Baur. Goodeve fez vários estudos sobre decomposição fotocatalítica de corantes com o emprego de vários óxidos, chegando até a fazer medidas de espectro de absorvância e de rendimento quântico, concluindo por sua vez, que a titânia realmente atuava como um catalisador no processo de decomposição.⁹⁹

No entanto, Jacobsen⁸⁶ fez os mesmos estudos de Goodeve, porém, com diferentes tipos de TiO_2 , chegando a propor que a titânia sofria uma redução para Ti_2O_3 , com as moléculas orgânicas eram sendo oxidadas para ácidos carboxílicos e dióxido de carbono. Assim, ele propôs um processo ciclo redox, afirmando que, embora a titânia fosse reduzida, tal processo era reversível, pois, devido à quantidade de oxigênio no meio, o Ti_2O_3 era oxidado para formar TiO_2 , o que não acontecia com as moléculas orgânicas, pois esse processo era irreversível.

De fato, os trabalhos de Goodeve se basearam em Baur, por outro lado, Jacobsen desconhecia os trabalhos de Baur, chegando porém, à mesma conclusão, só que realizando um pequeno avanço ao sugerir a formação de dióxido de carbono. Desse modo, durante a década de 50, o desenvolvimento da fotocatalise foi muito forte com o óxido de zinco, assim como a titânia também teve sua grande participação. Muitos estudos foram publicados afirmando-se a formação de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz em ZnO . Essa quantidade de estudos auxiliou para o completo entendimento dos mecanismos redox proposto por Baur, e foi, dessa forma, finalmente consolidado.¹⁰⁰⁻¹⁰⁶

Na década de 60, continuavam os inúmeros trabalhos voltados para as reações com ZnO e TiO_2 , sendo o óxido de zinco o mais investigado, fato este bem

descrito em Fujishima em suas revisões.^{86, 87} Porém, somente no final dessa década (1969) foi que surgiram as primeiras publicações nas quais Fujishima descreve a oxidação eletrolítica fotossensível com eletrodos de TiO_2 .^{86, 107} Isso serviu de base para que mais tarde, em 1972, fosse demonstrado pela primeira vez a fotoeletroquímica solar em uma solução de eletrólito, exposto com radiação UV-Vis (415 nm), com um eletrodo de semicondutor tipo-*n* (TiO_2) e um contra-eletrodo de platina,¹⁰⁸ gerando oxigênio molecular e gás hidrogênio.

Obteve-se um marco na fotocatalise, pois, desse ponto em diante, as pesquisas foram direcionadas para a questão energética, ou seja, a geração de uma energia limpa e renovável.¹⁰⁹ Assim, com base nos trabalhos de Fujishima e colaboradores, uma série de pesquisas voltadas para a conversão de energia solar foram desencadeadas e, desta forma, muitos trabalhos foram publicados com o objetivo de descreverem a obtenção de oxigênio e de hidrogênio molecular.¹¹⁰⁻¹¹⁶ Contudo, mesmo com as pesquisas voltadas para a geração de hidrogênio, após os trabalhos de Fujishima, em 1977, a fotocatalise heterogênea tem sua primeira aplicação voltada para a questão ambiental, quando Fransk e Bard mostraram uma possível aplicação fotocatalítica na oxidação dos íons de cianeto e sulfitos em água, com o emprego de semicondutores tipo-*n* (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , CdS), irradiado com uma lâmpada de xenônio 450-W.^{117, 118} A partir deste momento, o interesse nas pesquisas pela fotocatalise em aplicações ambientais foi impulsionado. Nesse sentido, hoje se tem publicada uma grande quantidade de artigos, demonstrando o potencial que os semicondutores têm na degradação de poluentes em águas, tanto orgânicos quanto inorgânicos.^{86-88, 96, 119-121} Além do mais, a fotocatalise tem se mostrado eficaz não somente na geração de gás hidrogênio^{109, 122-124} e na oxidação de poluentes em águas,¹²⁴ mas também atuante na destruição de micro-organismos (bactérias e vírus),^{125, 126} combate às células tumorais,^{87, 127} controle de odores e purificação do ar.¹²⁸

O modelo que se dispõe do semicondutor como catalisador é ainda hoje o do TiO_2 (anatasia).⁸⁷ Assim, o princípio de um semicondutor fotocatalítico é

muito simples. A irradiação de luz de energia maior ou superior ao “*band gap*” do semicondutor, excita o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), tendo como resultado a formação de uma deficiência eletrônica (h^+) na BV, e um elétron na BC. Os elétrons (e^-) e os buracos (h^+) são as espécies químicas que iniciam as reações redox na superfície do semicondutor, desde que não haja recombinação do e^-/h^+ , pois, quando isso acontece, a eficiência da fotocatalise é reduzida.

Em seu mecanismo proposto (Figura 3), o e^- pode reagir com o oxigênio molecular ou peróxido no meio, resultando na formação do radical hidroxila, radical este que é um excelente agente oxidante, tanto para compostos orgânicos quanto inorgânicos. Além do mais, as deficiências eletrônicas (h^+) também podem reagir com a água ou hidroxila na superfície do catalisador, para que ocorra a formação do radical hidroxila. Uma vez formado o radical hidroxila, este reage com as moléculas em seu meio aquoso, oxidando-as. Isso faz com que se obtenha como produto final dióxido de carbono (CO_2) e água, no caso das moléculas orgânicas, processo este chamado de mineralização.

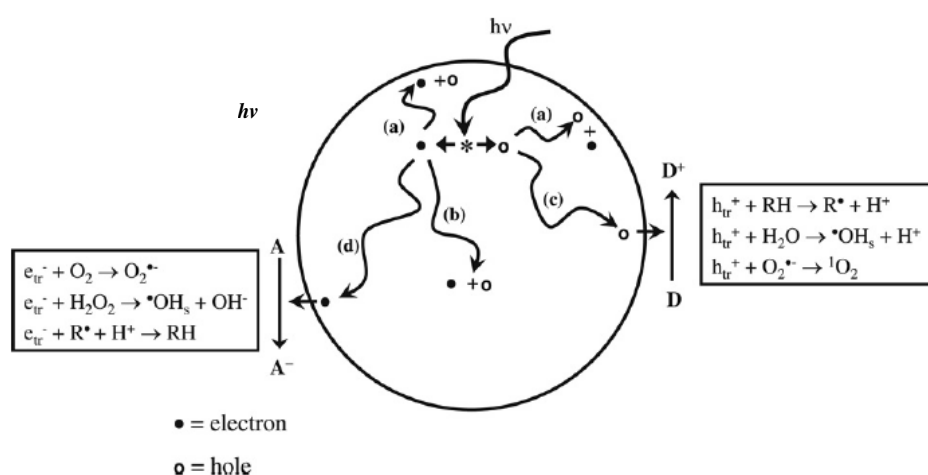


FIGURA 3 - Mecanismo de formação do radical hidroxila e oxidação de poluentes orgânicos usando um semicondutor.⁸⁶

Como já foi descrito anteriormente, o óxido de titânio (TiO₂-anatásia) foi, e ainda é, um dos compostos mais estudados na fotocatalise.^{87, 129, 130} Muitos estudos são atribuídos a algumas características como a fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH, boa área superficial (50 m²/g) e valor de *band gap* de 3,2.¹²⁹

Todavia, o TiO₂ anatásio é somente ativo na região do ultravioleta (UV<387 nm), o que corresponde a cerca de 3% do espectro solar recebido pela superfície da terra, sendo por sua vez, um valor muito baixo para uma possível geração suficiente de radicais oxidantes, que participam da fotocatalise.^{87, 129, 130}

A porcentagem de luz visível do espectro solar é alta, desse modo, quando se pretende ativar o catalisador com a luz solar, o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível.¹³¹ Desta forma, muitas pesquisas buscam melhorar a eficiência do TiO₂ realizando dopagens a fim de que alguma apresente uma possível melhora em suas características, como a redução da taxa de recombinação e^-/h^+ e a redução do valor de *band gap*, favorecendo assim uma ativação com a luz solar e um ganho de área superficial, que poderão oferecer maior quantidade de sítios ativos.¹³²⁻¹³⁷

1.3.2 Aplicação dos óxidos em fotocatalise

A contaminação de águas fluviais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Diante de tal situação, nos últimos anos tem-se demonstrado grande preocupação com as águas dos efluentes contaminadas por corantes orgânicos, que são gerados pelas indústrias de papel, têxtil¹³⁸⁻¹⁴⁰ e curtume.^{138, 141} Esses corantes orgânicos são potencialmente carcinogênicos, tóxicos e não biodegradáveis. Deste modo, os corantes são grandes contaminantes das águas fluviais, causando sérios problemas ao meio ambiente. Além do mais, eles afetam diretamente a fotossíntese devido a pouca penetração da luz no sistema

aquático, ocasionando uma diminuição de oxigênio que implica na mortandade de peixes.

Os POAs aplicados em óxidos metálicos de transição têm sido largamente estudados,¹⁴²⁻¹⁴⁷ tendo como um dos mais investigados o dióxido de titânio^{140, 148-151} e outros óxidos dopados com titânia.¹⁵²⁻¹⁵⁵ Além do mais, nessa classe de óxidos de metais, tanto de transição quanto os alcalinos terrosos, os seus molibdatos e tungstatos vêm se mostrando bastante promissores para tal aplicação, pois as pesquisas destes óxidos como catalisadores para a fotodegradação de corantes orgânicos vêm aumentando ao longo dos anos, mostrando que a fotodegradação é dependente de alguns fatores como o método de obtenção e do íon metálico empregado na síntese.^{18, 156-161}

1.3.3 Degradação fotocatalítica de Rodamina B e Rodamina 6G

A rodamina B (RhB) e a rodamina 6G são compostos pertencentes à classe dos corantes chamados de fluoronas. Esses corantes possuem uma estrutura molecular semelhante, tendo como diferenciação apenas duas cadeias de etilas, dois hidrogênios e uma de etilas na estrutura da rodamina 6G (Figura 5). O Rh B possui banda de absorção na faixa do visível com máxima de absorção em 556 nm, enquanto que a Rh 6G possui seu máximo em 526 nm. Tal diferenciação em suas bandas de absorção está diretamente relacionada com suas estruturas, pois o Rh 6G, por possuir mais grupos doadores de elétrons em sua estrutura, assegura uma maior densidade eletrônica, facilitando suas transições eletrônicas, e assim, seu pico de maior absorção estabilizados em zona de menor energia.

O corante rodamina B é muito usado na indústria da manufatura de cartuchos de impressora com jato de tinta. Além da manufatura de cartuchos de impressoras, tanto o Rh B quanto o Rh 6G são usados em aplicações biotecnológicas, como a microscopia de fluorescência, citometria de fluxo e os

testes do tipo ELISA.¹⁶² Porém, esses corantes são geralmente tóxicos quando descartados no meio ambiente, na forma de resíduo industrial, sem nenhum tratamento prévio, em razão de sua alta solubilidade em água.

Embora as pesquisas sobre a degradação de corantes orgânicos tenham sido muito voltadas para compostos como o azul de metileno e o alaranjado de metila,^{42, 92, 163} os corantes do tipo rodamina (Figura 4) têm sido usados nos últimos anos como um modelo de poluente para o emprego de catalisadores heterogêneos (óxidos),^{92, 164, 165} por serem bastante estáveis.

Como foi mencionado anteriormente, o TiO_2 é descrito como um modelo de óxido para a aplicação de fotodegradação de corantes orgânicos, mas este é ativo apenas sob a radiação de luz UV (pouco ativo sob luz solar). Assim, muitas são as investigações de dopagem de TiO_2 com outros metais, com o intuito de melhorar a atividade catalítica.

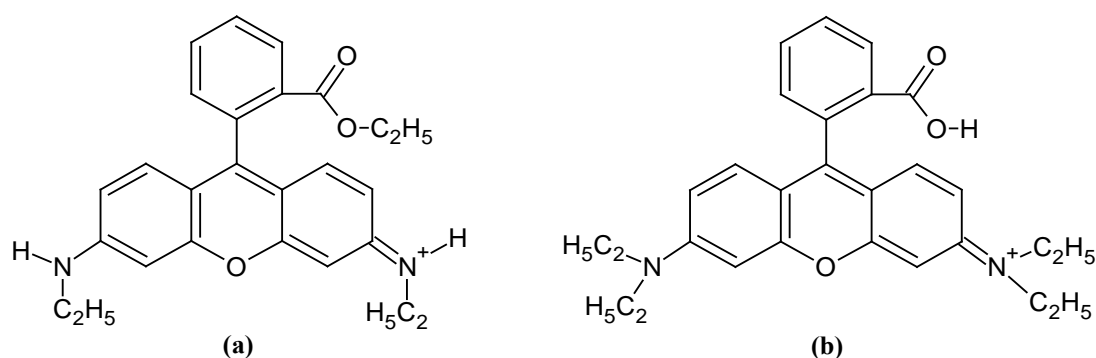


FIGURA 4 - Estruturas de: a) Rodamina 6G e b) Rodamina B.

Wu e colaboradores¹⁶⁶ realizaram estudos de fotodegradação de RhB com um catalisador de BiOCl , utilizando-se a luz UV como fonte de radiação. Por esses estudos, foi observado que 80% do corante foi degradado em 130 min. Chang e colaboradores¹⁶⁷ sintetizaram óxidos de BiOCl e BiOBr , os quais foram empregados na fotodegradação de RhB, ao ser aplicada uma fonte de radiação de 400, 420, e 550 nm. Em seus experimentos foi observado que em todas as fontes

de irradiação ocorreu a fotocatalise, porém, somente em 420 nm verificou-se uma melhora na eficiência, em razão de ter sido degradado aproximadamente 90% do corante em pH 4, em meio ácido. A fotocatalise teve sua eficiência aumentada devido à adsorção do corante na superfície do óxido. Ainda nesse artigo, notou-se um deslocamento de banda para a zona de maior energia no decorrer da fotodegradação, o que foi atribuído como remoções parciais dos grupos etilas na estrutura do corante, fato este que também é descrito por outros autores.^{142, 168}

No processo de fotocatalises de corantes em geral, principalmente para rodamina, vários fatores influenciam na degradação. Yang e colaboradores¹⁶⁵ obtiveram nanopartículas de ZnO com diferentes morfologias. Esses autores apresentaram diferentes valores cinéticos na fotodegradação sob ação da irradiação UV. Wang e colaboradores⁷ mostraram que, além da morfologia de ZnO, a dopagem deste com Ag, também é outro fator que influencia na fotocatalise, tendo uma degradação de aproximadamente 99% de RhB em 120 min, com dopagem de 1% de Ag. Zhou e colaboradores sintetizaram compostos de FeWO_4 com diferentes razões $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ e concentrações de acetato de sódio em meio reacional.¹⁸ Como resultado, diferentes morfologias do composto FeWO_4 foram obtidas (bastões, flores e placas), as quais apresentaram diferentes catalise em meio corante Rh B, pois as faces nos diferentes cristais foram os grandes responsáveis pela atividade catalítica.¹⁸

O mecanismo de atuação para a degradação de corantes na catalise heterogênea é geralmente descrito pela maioria dos autores como tendo principal agente oxidante o radical hidroxila gerado como intermediário no meio catalítico.^{142, 164, 169} Todavia, Yu e colaboradores⁹³ fizeram ensaios catalíticos usando BiAg_xO_y na fotodegradação de Rh B, observando por esse trabalho que o radical hidroxila não era o principal agente oxidante do corante, mas sim o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), que foi comprovado por medidas através da adição de álcool butílico e azida de sódio no meio catalítico. Esses reagentes (álcool butílico e azida de sódio) são capturadores de radicais, inibindo, portanto, a cinética de

degradação do corante, o que foi corroborado com experimentos de EPR, evidenciando, de fato, a presença do oxigênio singleto no meio catalítico. Além disso, o oxigênio singleto pode reagir com um elétron e formar o radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), o que por si só reage com o radical H^{\cdot} para formar o HO_2^{\cdot} .

Tal fato descrito por Yu e colaboradores é pertinente, pois a fotodegradação, utilizando o catalisador, forma uma série de compostos intermediários, de modo que nesse caso, dois fatores são responsáveis pela degradação parcial do corante: (1) o uso de luz solar como fonte de radiação; (2) o oxigênio singleto como agente oxidante. Este último talvez seja o principal, pois o potencial referência de redução do oxigênio singleto é menor que o do radical hidroxila (+2,80 V)⁸⁵, desta forma, não oxidando a molécula por completo, para formar o dióxido de carbono e a água.

Asiri e colaboradores¹⁴⁶ sintetizaram nanopartículas de *n*-TiO₂, as quais apresentaram atividade catalítica na degradação de Rh 6G. Nesse trabalho foi observado que alguns fatores como pH e tamanho da partícula influenciam na eficiência da fotocatalises. Em pH 1, a eficiência da fotocatalise foi maior quando comparada ao pH 11. Isso de fato é coerente, pois a estrutura da Rh 6G é semelhante a da Rh B, e ambas, quando em meio ácido, têm suas adsorções aumentadas na suspensão de óxidos. Também se observou um aumento da cinética de degradação quando o oxigênio foi borbulhado na solução. Para isso, foi sugerido que a reação é dependente do oxigênio adsorvido na superfície do óxido, gerando espécies ativas, e que em uma sequência de reações forma-se o radical hidroxila, sendo este responsável pela oxidação da Rh 6G.

Pradhan e colaboradores¹⁷⁰ avaliaram a fotocatalise Rh 6G utilizando alumina/silica (Cu/Al₂O₃-MCM-41), suportada com cobre na presença da luz solar. Diferentemente de Asiri, foi observado um nível de eficiência elevado de fotocatalise em pH 11. Para o composto de Cu/Al₂O₃-MCM-41, as interações possivelmente são diferentes, pois enquanto para a TiO₂¹⁴⁶ as interações são através do oxigênio, da carbonila e da superfície do óxido, que estão carregadas

positivamente, a interação do Cu/Al₂O₃-MCM-41 pode ocorrer através do grupo amina do corante. Além do mais, os mecanismos, pelos quais ocorre a degradação do corante podem ser diferentes, pois quando a eficiência da fotocatalise é aumentada em pH básico, isso é um indicativo de que o principal agente oxidante na fotocatalise pode ser o radical hidroxila, enquanto que em pH ácido, os primeiros radicais formados geralmente são superóxidos, passando por peróxido, o qual pode reagir um elétron, dando o radical hidroxila.¹⁷¹

1.4 Síntese de óxidos com o emprego de microondas

A síntese por emprego de micro-ondas representa um dos maiores avanços em métodos de síntese química. O desenvolvimento da tecnologia de micro-ondas foi notificado durante a 2ª Guerra mundial. Um dispositivo chamado magnétron foi usado para gerar frequências de micro-ondas por RADAR (Radio Detection And Ranging), as quais foram utilizadas para detectar aeronaves inimigas no espaço aéreo para, por meio desse dispositivo, reconhecer a forma do objeto, posição, velocidade e direção de seu movimento.¹⁷²

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência que se estende de 300 a 300.000 MHz e que corresponde aos comprimentos de ondas de 1 mm a 1 m. A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético, Figura 5.¹⁷³

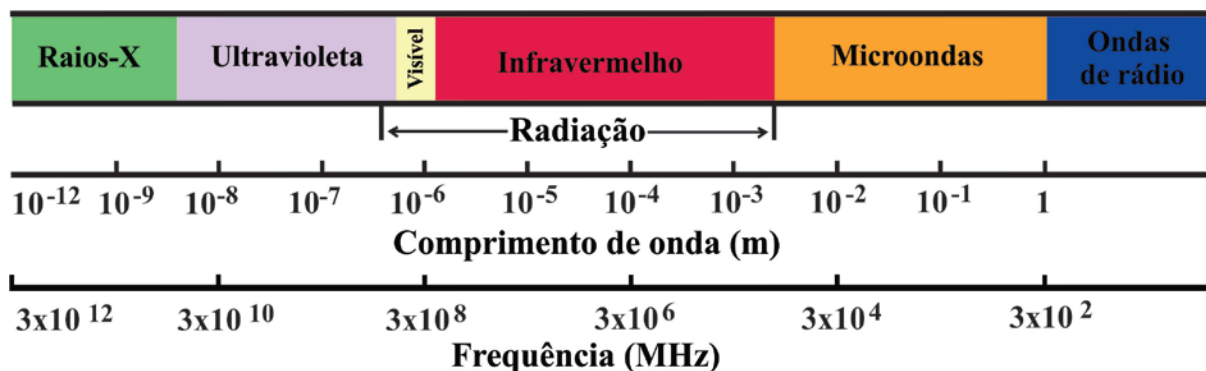


FIGURA 5 – Espectro eletromagnético.

A síntese por aquecimento convencional, muitas vezes pode levar horas ou dias. No aquecimento por micro-ondas, as mesmas sínteses podem ocorrer em minutos. Em consenso, a síntese por micro-ondas pode ser eficientemente aplicada a diversos esquemas de reações, criando reações rápidas, bons rendimentos e produtos com melhores purezas.

No processamento convencional térmico, a energia é transferida por meio de convecção, condução e radiação de aquecimento a partir da superfície do material. Diferentemente a esse, no aquecimento por micro-ondas, a energia surge através da interação do material ou solvente com a energia eletromagnética, o que é chamado de aquecimento dielétrico.

No aquecimento por micro-ondas, existem dois tipos de mecanismos principais, nos quais a energia eletromagnética é transformada em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo, o qual se relaciona com o alinhamento das moléculas (que dipolos permanentes ou induzidos) e com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor.

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica. Neste o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos, quando sob a ação de um campo eletromagnético. Essas perdas

dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente.^{173, 174}

Nos últimos 20 anos, o uso de energia de micro-ondas no aquecimento de reações químicas tem chamado bastante atenção por causa dos êxitos obtidos em diversas aplicações como: síntese de peptídeos, de polímeros, desenvolvimento de novos materiais e em processos bioquímicos.¹⁷⁵ Por sua vez, a química de materiais nas últimas décadas vem se apropriando de forma muito intensa do uso de radiação de micro-ondas, como forma de aquecimento na obtenção de materiais inorgânicos.^{14, 15, 74, 176}

A síntese de óxidos com emprego de micro-ondas foi primeiramente descrita pelo grupo de Komarneni, em 1992. Seus trabalhos foram pioneiros, dispondo de várias publicações que descreveram a combinação da técnica hidrotermal e micro-ondas, permitindo a obtenção de óxidos como: TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , KNbO_3 e BaTiO_3 .¹⁷⁷ Nos anos seguintes, o mesmo grupo publicou a obtenção de fosfatos de metais¹⁷⁸ e metais a partir da redução de seus sais.¹⁷⁹ Somando-se a isso, nesse trabalho, eles observaram que além do pH, a concentração influencia no processo de nucleação dos óxidos.¹⁷⁸ Desse ponto em diante, foi desencadeada uma sequência de trabalhos publicados, contendo a descrição sobre a aplicação de irradiação de microondas.

Li e Wei descreveram a hidrólise e a obtenção nanopartículas de α - Fe_2O_3 a partir de sais férricos com diferentes condições de irradiação de microondas.¹⁸⁰ Patino e Erazo também se valeram da irradiação de micro-ondas para a obtenção de BaTiO_3 e CaTiO_3 dopados com nióbio (Nb), dos quais foram feitos estudos sobre a influência da dopagem na transferência eletrônica e, conseqüentemente, os respectivos valores de band gap.¹⁸¹ Manoharan e colaboradores em uma fácil obtenção de óxidos tipo Fe_2O_3 , MgCr_2O_4 , α - CaCr_2O_4 , e $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ por irradiação de microondas.¹⁸² Dhange e colaboradores obtiveram diferentes tipos de óxidos de ferro por meio de microondas

hidrotérmico. Nesse trabalho os autores descreveram a importância do pH para o processo de nucleação e formação de aglomerados de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹⁸³

Em nosso grupo, o método de síntese por emprego de micro-ondas foi adaptado a um micro-ondas doméstico, o qual gerou uma série de publicações e patentes.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ Keyson e colaboradores obtiveram compostos de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$. Os pesquisadores mostraram, por meio desse trabalho, que a fotoluminescência é dependente do tempo de processamento no sistema micro-ondas.¹⁸⁶ Marques e colaboradores observaram molibdato cálcio, o qual possui estrutura semelhante aos tungstatos, por meio do sistema microondas em tempos reduzidos de processamento. Além do mais, utilização de agentes modeladores de morfologia (etilenoglicol) na síntese de CaMoO_4 , também contribuiu para a mudança da fotoluminescência, fatores estes que possivelmente foram causados pelos diferentes tipos de defeito, afetando a estrutura de banda dos cristais de CaMoO_4 .¹⁸⁸

Cavalcante e colaboradores¹² obtiveram compostos de BaWO_4 pelo método microondas hidrotérmico. Nesse trabalho foi possível observar um aumento da intensidade da fotoluminescência com os compostos obtidos com temperaturas variando de 6 a 96°C, e para os compostos obtidos com temperaturas acima de 96 °C, foi observado uma redução de temperatura, o que foi atribuído para redução de defeitos na superfície dos microcristais, fato esse derivado do aumento da cristalinidade desses compostos. Jinhong e colaboradores¹⁸⁹ obtiveram compostos de ZnWO_4 , o qual apresentaram propriedades catalíticas, sendo capaz de degradar o corante Rh B em aproximadamente 100 min, o que também foi descrito por Garadkar e colaboradores.¹⁹⁰ Kislá e colaboradores mostraram em sua publicação uma fácil e rápida obtenção de compostos de BaWO_4 , SrWO_4 e CaWO_4 pelo método microondas hidrotérmico. Além do mais, para esses compostos foi mostrado que a fotoluminescência era dependente do meio reacional, pois a fotoluminescência mostrou-se com uma banda na região do azul indo para o

vermelho, o que foi atribuído a quantidade de defeitos rasos e profundos dentro do “*band gap*” por meio da presença de vacância de oxigênios nos clusters dos cátions de metais e átomos de oxigênio.¹⁹¹

Hoje o método microondas hidrotérmico é largamente utilizado para a obtenção dos mais diversos tipos de óxidos,¹⁷⁶ tais como ZnO,¹⁹² CuO,¹⁹³ PdO,¹⁹⁴ CeO₂,¹⁹⁵ In₂O₃,¹⁹⁶ Tl₂O₃,¹⁹⁶ Bi₂MoO₆,¹⁹⁷ CaTiO₃,¹⁹⁸ e BaZrO₃,¹⁹⁹ além dos tungstatos de molibdatos de metais tanto alcalinos quanto os de transição.^{72, 74, 188, 200} De fato este método é muito eficaz pois, através da síntese por meio de microondas, é possível fazer estudos da influência de alguns parâmetros, tais como a composição de precursores, concentração, tempo e temperatura de processamento, os quais influenciam no tamanho, pureza e morfologia dos cristais.¹¹⁶

1.5 Obtenção dos tungstatos de manganês e de ferro

O tungstato de manganês tem sido sintetizado pelo método de coprecipitação,²⁰¹ hidrotérmico^{11, 41, 202, 203} e processo sol-gel,²¹ enquanto o tungstato de ferro tem sido obtido somente pelo método hidrotérmico^{11, 18, 204} e estado sólido.²⁰⁵⁻²⁰⁷ Esses métodos, na sua grande maioria trazem algumas desvantagens.¹² Para os compostos de tungstatos de ferro, embora Amosse e colaboradores tenham obtido FeWO₄ pelo método do estado sólido,²⁰⁶ em sua maioria, estes são obtidos pelo método hidrotermal^{17, 204, 208, 209} e ou solvotermal.^{18,}

20

O processo sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol), e posterior à formação da rede tridimensional (gel). Esse método envolve basicamente três etapas: preparação do sol (dispersão de partícula coloidal em um líquido); gelação

do sol (formação de gel pela formação de interações entre as partículas do sol) e remoção do solvente, o qual é seguido por um tratamento térmico para a remoção da parte orgânica. No entanto, tal método às vezes é considerado inviável, devido ao alto custo dos reagentes empregados.

No método coprecipitação, os óxidos são obtidos por intermédio de misturas de soluções estequiométricas de seus sais. Nesse processo é necessário o controle de pH, temperatura, concentração dos reagentes ou até mesmo calcinação do precipitado para se obter materiais com boa propriedade. Porém, algumas desvantagens desse processo são a baixa homogeneidade quando mais de um íon é precipitado, além da dificuldade da obtenção de compostos com dopante em pequenas concentrações. Por outro lado, a síntese no estado sólido conduz a uma série maior de desvantagens em relação às demais, pois esta baseia-se na mistura de óxidos seguido por um tratamento térmico a elevadas temperaturas. Nesse método, embora se obtenha compostos com boa cristalinidade, estes dificilmente são obtidos em escala nanométrica.

Dos métodos citados anteriormente, o método hidrotérmico é um dos mais empregados na obtenção de tungstatos,¹² métodos estes que na maioria das vezes necessita de longos tempos e temperaturas. O uso da energia de micro-ondas no sistema hidrotérmico convencional permite o desenvolvimento de um novo método de síntese que acelera a reação e a cinética de cristalização dos materiais,²¹⁰ isso devido ao aumento do número de choques efetivos e à taxa de temperatura de aquecimento provocados pela interação da solução com a radiação.^{174, 211} O método microondas hidrotérmico tem se mostrado bastante eficiente nas sínteses de nanomateriais,⁷³ pois, por intermédio desse método é possível obter materiais nanocristalinos em tempos reduzidos e ainda temperaturas mais baixas do que as reportadas na literatura.¹¹

1.6 Objetivo

Propõem-se obter as nanopartículas de FeWO_4 e MnWO_4 por intermédio dos processos hidrotermal-micro-ondas. Desta forma, espera-se cumprir os seguintes objetivos específicos: analisar a influência de diferentes surfactantes (catiônicos, aniônicos e não iônicos ou poliméricos) sobre a morfologia e as propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas na descoloração e/ou degradação de soluções aquosas do corante têxtil Rodamina B e Rodamina 6G com os devidos compostos obtidos.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2 - Parte experimental

2.1 Metodologia de preparo dos compostos de $MnWO_4$ e $FeWO_4$

Os compostos foram sintetizados em um sistema microondas hidrotérmico, como ilustrado na Figura 6.

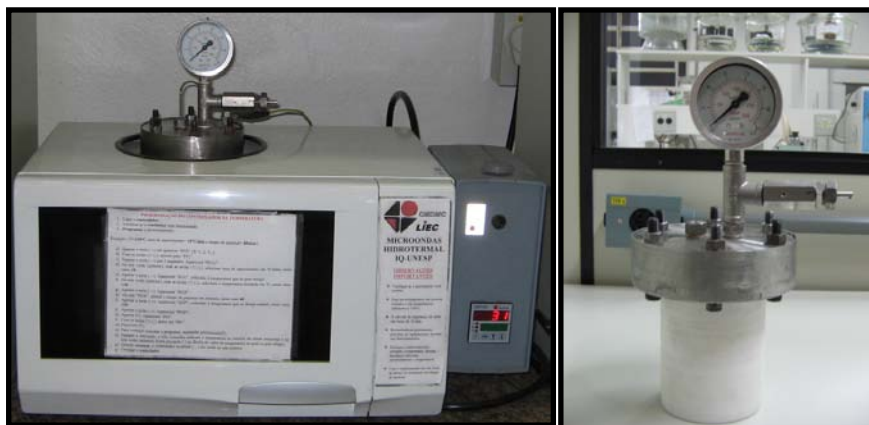


FIGURA 6 – Sistema microondas hidrotérmico adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator.

Para a síntese de $MnWO_4$, cada surfactante de interesse [*bis*-(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), dodecilsulfato de sódio (SDS), trimetilhexadecil amônio (CTAB), etilenoglicol (EG) e polietilenoglicol (PEG 200)] foi solubilizado em 100 mL de água destilada, seguido pela adição de 0,329 g ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) de tungstato de sódio (Aldrich, 99,00%) e, após uma completa solubilização, foi então adicionado 0,245 g ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) de acetato de manganês (Aldrich, 99,00%), deixado por 10 minutos de agitação. A solução resultante foi transferida para um reator de teflon (ver Figura 6), selado e colocado no microondas hidrotérmico (MH) (2,45 GHz, potência máxima de 800 W), a 140 °C. Após o tempo de processamento (45 min) o precipitado foi separado e lavado várias vezes com água destilada para uma total remoção das impurezas como o acetato de sódio, seguido posteriormente de lavagem com acetona e deixado na

estufa por 4 horas, a 60 °C para a remoção de água. Cada reação foi realizada a 140 °C em diferentes concentrações [0,002 mol.L⁻¹, 0,004 mol.L⁻¹ e 0,008 mol.L⁻¹ (I, II e III)] de surfactante, e taxa de aquecimento de 25 °C/minuto, sob a pressão de aproximadamente 3 atm.

Para a síntese do FeWO₄, a metodologia utilizada para a obtenção de MnWO₄ foi empregada, seguida de algumas alterações. Para a obtenção do FeWO₄, foi usado o sulfato ferroso amoniacal (Aldrich, 99,00%) como fonte de Fe²⁺. Após 4 minutos de agitação, a solução contendo íons de ferro e tungstato, teve o pH ajustado para 9 com hidróxido de amônio, sendo então deixado por mais 10 minutos de agitação até a solução ficar verde. A solução resultante foi colocada em um reator de teflon, selado e colocado no MH para processar a 170 °C. Após o tempo de processamento (60 min), o composto de FeWO₄ foi lavado igualmente ao composto de MnWO₄ e colocado em uma estufa por 4 horas a 100 °C. As concentrações de surfactantes utilizadas nas sínteses foram as mesmas das sínteses de MnWO₄.

2.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Dmax 2500/PC, utilizando como radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com intervalos de θ de 10° a 90°. Os resultados obtidos foram comparados com os padrões do arquivos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional, sendo que todas essas medidas foram feitas à temperatura ambiente.

2.3 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

A caracterização de morfologia das amostras foram realizada em microscópio de eletrônico de varredura (MEV) com um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), operado com 6 kV. Para as análises de microscopia de transmissão, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônica de transmissão (MET), FEI modelo TECNAI G2 F20, operado a 200 kV. As amostras foram preparadas através da dispersão em substratos de silício (Si) ou telas apropriadas para o preparo do MET. A dispersão foi feita com o auxílio de um ultrassom.

2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no Departamento de Química (Universidade Federal de São Carlos) por meio de um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102, utilizando-se o método de pastilha, sendo diluídos em KBr. Usou-se como branco pastilha de KBr previamente mantido na estufa a 100 °C.

2.5 Espectroscopia vibracional Raman

Os espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), foram obtidos utilizando-se um equipamento Bruker-RFS 100, com laser de Nd-YAG e linha de 1064 nm como fonte de excitação, apresentando uma potência de saída de 100 mW. As amostras foram colocadas em um porta amostra apropriado (inox), além de inseridas no equipamento fazendo varreduras de 200 a 1200 cm^{-1} . Todas as amostras foram feitas em temperatura ambiente.

2.6 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros de reflectância óptica foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G na região entre 300 e 800 nm. As amostras foram colocadas em porta-amostra de teflon com orifício circular, adequado à quantidade de amostra disponível. O porta-amostra foi coberto com uma placa de quartzo circular, proporcional ao diâmetro do mesmo e alocado em acessório próprio para a análise de material sólido, sendo que todas as varreduras foram realizadas em temperatura ambiente.

2.7 Medidas de área superficial

Para estimar a área de superfície específica e o grau de aglomeração das partículas de MnWO_4 e FeWO_4 , foi necessário o uso das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2), pela metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller, a qual é popularmente conhecida como BET.²¹² Para isso, os ensaios foram realizados em um porosímetro modelo ASAP (Accelerated Surface Area Porosimeter) 2000 (Micromeritics, Estados Unidos), utilizando-se gás nitrogênio sob pressões relativas da ordem de 200 mmHg, e de temperaturas de aproximadamente 196 °C. Além do mais, para evitar uma possível influência de umidade já adsorvida sobre a superfície dos pós, estes foram então deixados em uma estufa aquecida em 60°C, por um período de 24 h. Para garantir uma condição referência neste experimento, a massa de todas as amostras foi mantida aproximadamente em 200 mg.

2.8 Medidas de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo, feitas pelo Prof. Dr. Máximo Siu Li por intermédio de um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição compostos de um lock-in SR-530, controlado por meio de um microcomputador. O comprimento de onda de excitação de 355 nm para obtenção dos espectros, foi obtido por meio de um laser de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída de 200 mW.

2.9 Medidas de fotodegradação

A atividade fotocatalítica do corante orgânico Rh B e Rh 6G foi investigada em solução em um reator de vidro termostaticado. Uma fonte de irradiação ultravioleta, UV (TUV Philips, 15 W, 254 nm; máximo de intensidade) perpendicular à superfície da solução suspensão à 10 cm foi usada. MnWO_4 ou FeWO_4 (15 mg) foram adicionados a 100 mL solução de Rh 6G ($1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e adicionado H_2SO_4 para fixar o pH em 4. A solução suspensão foi agitada por 20 min sem irradiação (no escuro) de luz UV para estabelecer o equilíbrio de adsorção e desorção entre o corante e a superfície do catalisador. Todo experimento foi feito à temperatura de 20°C.

A solução com catalisador foi iluminada por 120 min. Durante a iluminação foram coletadas alíquotas de 6 mL. Após a coleta as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm para remover o MnWO_4 ou FeWO_4 e por final feita a leitura de sua banda de maior absorção (553 nm) em um Espectrofotômetro UV-Vis (JASCO Modelo V-660, USA). A leitura das concentrações foi feita de acordo com a lei de Lambert-Beer ((Lei de Lambert-Beer $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, onde, A absorvância,

ϵ constante de absorvidade molar, b comprimento do caminho óptico da cubeta e C concentration). Para fotocatalise feita em diferentes pH, ácido sulfúrico foi usado para ajustar o pH para 4, 7 e 9. Para a identificação do radical hidroxila, 30 mmol de álcool isopropílico foi usado como reagente marcador.

2.10 Medidas de carbono orgânico total

A mineralização do corante rodamina 6G foi determinada através de análise de carbono orgânico total (COT), realizadas em um aparelho TOC-Vcph Total Organic Carbon Analyzer da Shimadzu, no Instituto de Química de São Carlos (USP-SC) segundo metodologia descrita por Fonseca e colaboradores.²¹³

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterizações e propriedades dos compostos de $MnWO_4$

3.1.1 Difração de raios x

A cristalinidade dos compostos de tungstato de manganês obtidos foram investigados por difração de raios x, em que os difratogramas para todos os compostos mostraram-se ordenados à longa distância (Figuras 7 e 8). Assim, foi possível indexar todos os picos na fase pura monoclinica do $MnWO_4$, com grupo espacial $P2/c$ (PDF # 13-0434) e parâmetro de rede $a = 0,484$ nm, $b = 0,576$ nm e $c = 0,499$ nm, o que se apresenta coerente com a literatura.¹¹

Nas Figuras 7 e 8 são ilustrados os difratogramas para todos os compostos de $MnWO_4$ obtidos com os surfactantes AOT e SDS, sendo ambas moléculas orgânicas aniônicas. Assim, para os compostos da série AOT, Figura 7(Ib-d), os difratogramas dos compostos $MnWO_4$ AOT1 e AOT2 apresentam picos semelhantes aos do composto referência. Porém, para o composto $MnWO_4$ AOT3, [(Figura 7(Id)], foi apresentada uma pequena mudança em alguns picos, pois, além de serem mais finos que os demais, o que indica um possível aumento do tamanho das partículas, foi possível observar uma orientação nos planos (110), (121), (220) e (-221).

Os difratogramas dos compostos da série $MnWO_4$ SDS são ilustrados na Figura 7(IIb-d). Neles foi possível observar um perfil semelhante aos difratogramas dos compostos $MnWO_4$ AOT2 e AOT3. Todos os picos também se apresentaram mais finos/definidos em relação ao referência, com uma orientação nos planos (110), (121) e (-221). Desta forma, pode-se então sugerir que os compostos da série $MnWO_4$ SDS provavelmente possuem morfologia semelhante aos compostos obtidos com AOT.

Para os difratogramas dos compostos obtidos com CTAB [Apêndice 1A-(I)], apesar de terem sido utilizados em várias concentrações, seus difratogramas apresentaram perfis bastante semelhantes, exceto os compostos MnWO_4 CTAB3, em que seu difratograma apresentou uma pequena orientação nos picos referentes aos planos (110), (121) e (-221), assim como para os planos (121) e (-221) para os compostos MnWO_4 CTAB1 e MnWO_4 CTAB2, também foi verificada uma pequena orientação.

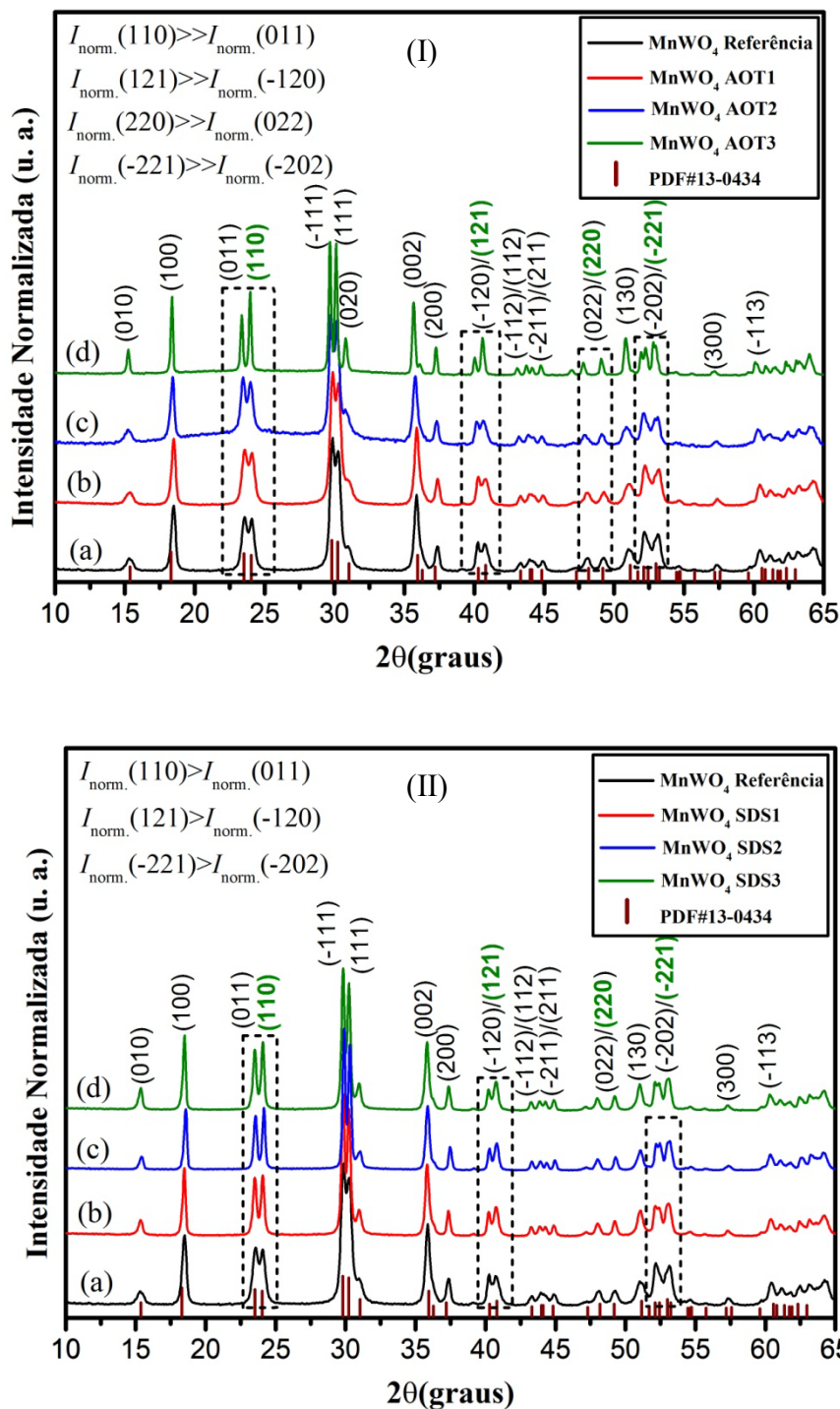


FIGURA 7 - Difratomogramas dos nanocristais de MnWO₄. (I) b) obtido com série AOT1, c) obtido com série AOT2, e d) obtido com série AOT3. (II) b) obtido com série SDS1, c) obtido com série SDS2, e d) obtido com série SDS3. Todos os difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de MnWO₄ referência.

Os difratogramas dos compostos de MnWO_4 , obtidos com etileno glicol e polietileno glicol, apresentaram um perfil diferente dos demais compostos obtidos, como demonstrado na Figura 8. Os picos nos difratogramas mostraram-se mais alargados, o que pode ser atribuído também a uma redução do tamanho das partículas, em que possivelmente encontram-se na escala nanométrica. Além do mais, esses difratogramas revelam que as partículas, além de terem uma redução de tamanho, também apresentaram uma orientação nos planos (121) e (-221), mas que, devido ao alargamento muito pronunciado nos planos (121) no composto MnWO_4 EG1, essa orientação não é muito bem observada, Figura 8(Ib-c).

De forma semelhante, os compostos da série MnWO_4 PEG, apresentaram o mesmo perfil nos seus difratogramas, porém, bem menos alargados, dando a entender que tais compostos divergem somente no tamanho, o que nos faz constatar que os mesmos apresentam as mesmas orientações.

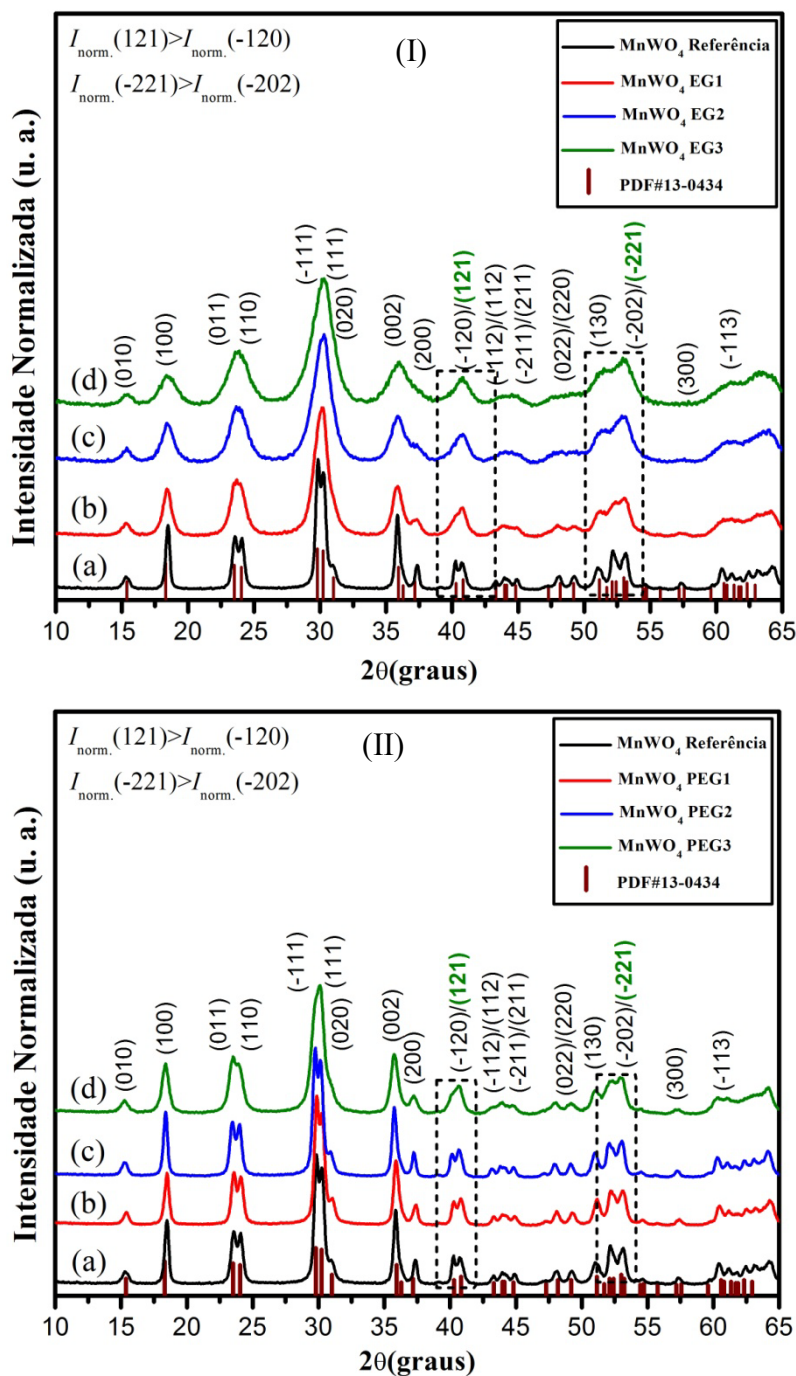


FIGURA 8 - Difratoogramas de raios X de nanocristais de MnWO₄. (I) b) obtido com série EG1, c) obtido com série EG2, e d) obtido com série EG3. (II) b) obtido com série PEG1, c) obtido com série PEG2, e d) obtido com série PEG3. Para todos difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de MnWO₄ referência.

Para o MnWO_4 referência, realizou-se um refinamento usando o programa GESAS²¹⁴ e, a partir dos dados obtidos, os quais se encontram na Tabela 1, foi feita uma super célula unitária, ilustrada na Figura 9. Cada átomo do metal está coordenado por seis átomos de oxigênio: em cadeias zigzague com oxigênio, onde os íons metálicos estão coordenados de forma octaédricas e alinhados ao longo do eixo c . Na célula unitária podemos verificar que existem variações nas posições atômicas dos átomos de oxigênio, enquanto que os átomos de Mn e W possuem posições mais fixas, como apresentado na Tabela 1. Esses resultados sugerem que os átomos de oxigênio são muito perturbados na rede. Assim, propõe-se que o acoplamento diferente de irradiação de micro-ondas, com Mn, W e/ou solvente (H_2O), conduz à formação de diferentes níveis de distorções nos $[\text{MnO}_6]/[\text{WO}_6]$ aglomerados na rede.

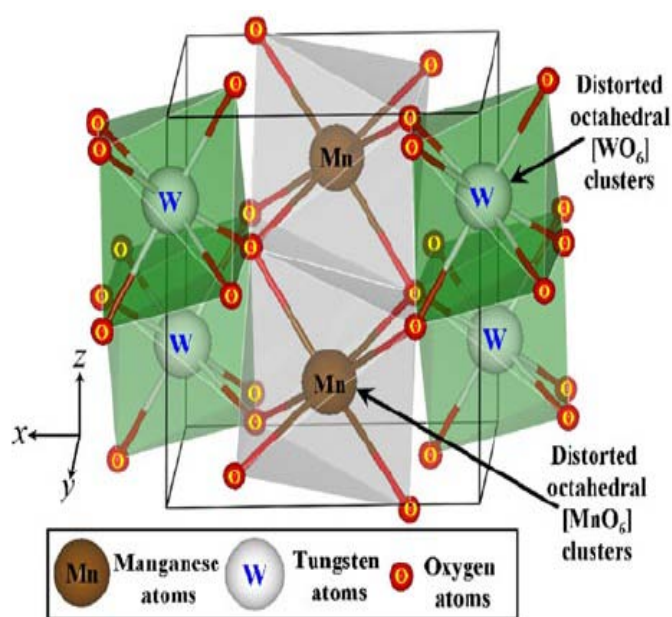


FIGURA 9 - Esquema de representação de uma célula unitária monoclinica do MnWO_4 ilustrando as distorções nos clusters octaédricos de MnO_6 e WO_6 .⁷²

TABELA 1 - Resultados de Refinamento Rietveld do MnWO_4 referência

| Átomos ^a | Wyckoff | Site | x | y | z |
|---------------------|---------|------|--------|--------|--------|
| Mn | 2f | 2 | 0,5000 | 0,6678 | 0,25 |
| W | 2e | 2 | 0 | 0,1769 | 0,25 |
| O1 | 4g | 1 | 0,1972 | 0,0965 | 0,9023 |
| O2 | 4g | 1 | 0,2475 | 0,3889 | 0,3798 |

^a MnWO_4 referência, P2/(13) - monoclinico, $a = 4,8327 \text{ \AA}$, $b = 5,8069 \text{ \AA}$, $c = 5,0342 \text{ \AA}$; $V = 141,25 \text{ \AA}^3$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,08^\circ$; $R_{\text{wp}} = 4,48\%$; $R_{\text{bragg}} = 3,37\%$, $\chi^2 = 4,14$ e $S = 1,23$.

3.1.2 Investigação da morfologia

A Figura 10 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletrônica de transmissão (MET) dos cristais de MnWO_4 , com e sem o emprego de surfactantes. É observado na Figura 10a que a morfologia para todos os cristais obtidos sem surfactante possuem morfologia de nanobastões com tamanhos variando de 20-50 nm. Diferentemente a isso, quando foram utilizados os surfactantes AOT e SDS, suas morfologias mudaram completamente para placas, ilustradas nas Figuras 10(b, c), as quais possuem tamanhos que variam de 50-250 nm para MnWO_4 AOT1, e de 40-500 nm para MnWO_4 SDS1. Quando foram usados os surfactantes (CTAB, EG e PEG 200), suas morfologias foram constituídas de pequenas partículas com tendência a formarem placas, tanto para MnWO_4 CTAB1, quanto MnWO_4 EG1 e MnWO_4 PEG1, Figuras 10(d-f).

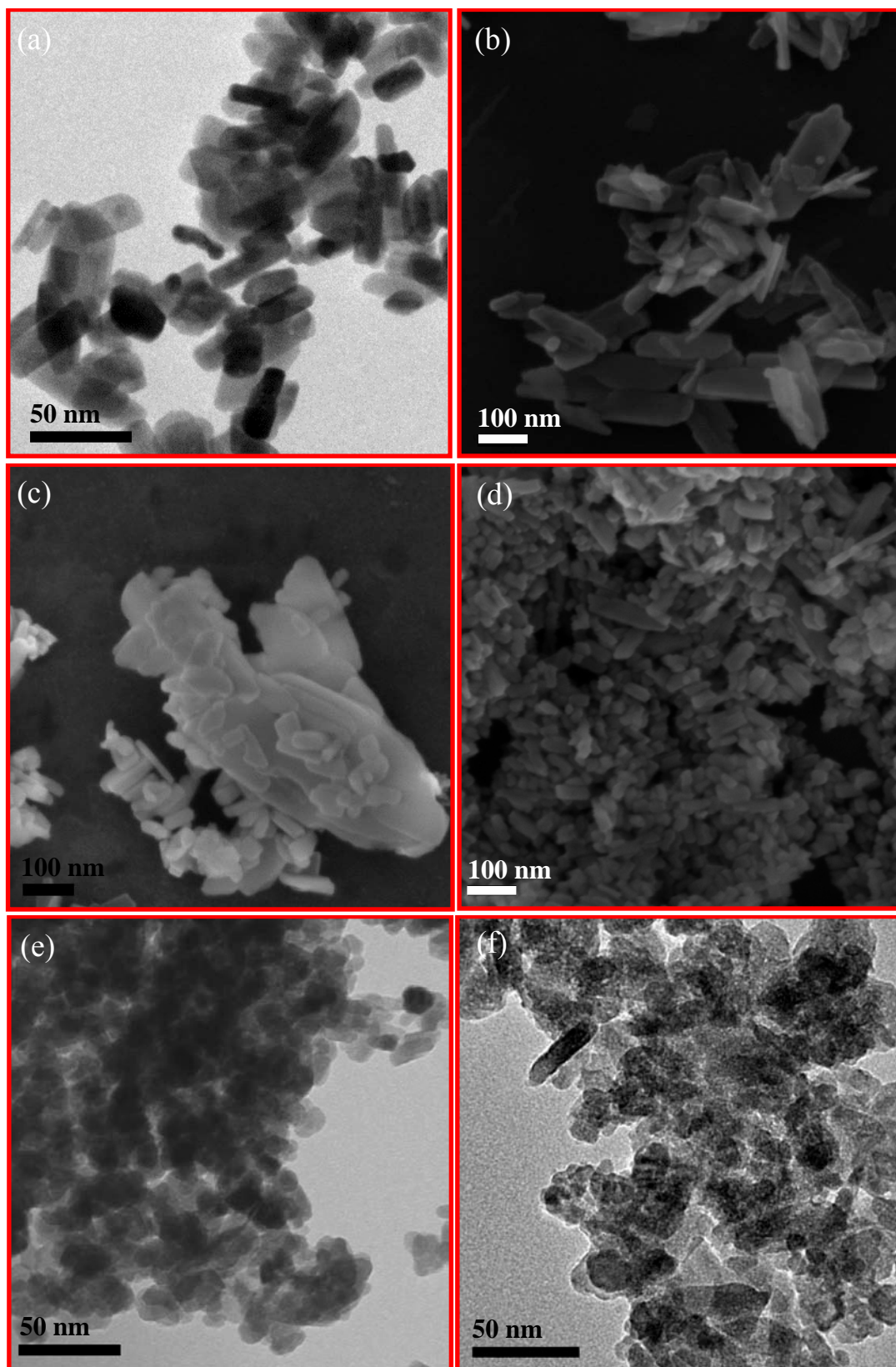


FIGURA 10 - Imagens de MEV e MET para nanocristais de MnWO_4 obtidos: a) MnWO_4 referência, (b) com AOT1, (c) com SDS1, (d) com CTAB1, (e) TEM, com EG1, e (e) com PEG1.

Quando se variou a concentração dos surfactantes AOT e SDS nas sínteses, observou-se que ocorreu apenas um crescimento dos mesmos, continuando assim a mesma morfologia, imagens essas contidas no Apêndice 1 e 2B. Embora tenha ocorrido apenas um aumento do tamanho nas partículas na medida que a concentração do surfactante foi aumentada, os mecanismos de crescimento para tais partículas aparentaram ser totalmente diferentes. Para os cristais de MnWO_4 obtidos com AOT e SDS, ambos surfactantes carregados negativamente, e possuindo ainda grupos funcionais semelhantes (sulfonato e sulfato), foi observado que, possivelmente, o mecanismo de formação das partículas ocorreu por meio do mecanismo de crescimento do tipo “Oswald Ripening,”(OR), mecanismo este em que a formação das partículas resulta de pequenos cristais, ou seja, a dissolução das partículas menores promove o crescimento e o aumento da cristalinidade das partículas maiores.²¹⁵

Os compostos obtidos com CTAB, EG e PEG 200, são ilustrados nas imagens dispostas na Figura 10(d-f) e Apêndice 3B à 5B. Tais compostos aparentam um mecanismo de crescimento de orientação “attachment” (OT), ou seja, a junção de partículas adjacentes faz-se responsável pela formação de partículas maiores, e assim determinando sua morfologia. O processo de nucleação, seguido este pela formação da morfologia, são os responsáveis pela formação de vários tipos de defeitos internos na rede cristalina, ou até mesmo nas superfícies em sua maior parte, Figura 11.

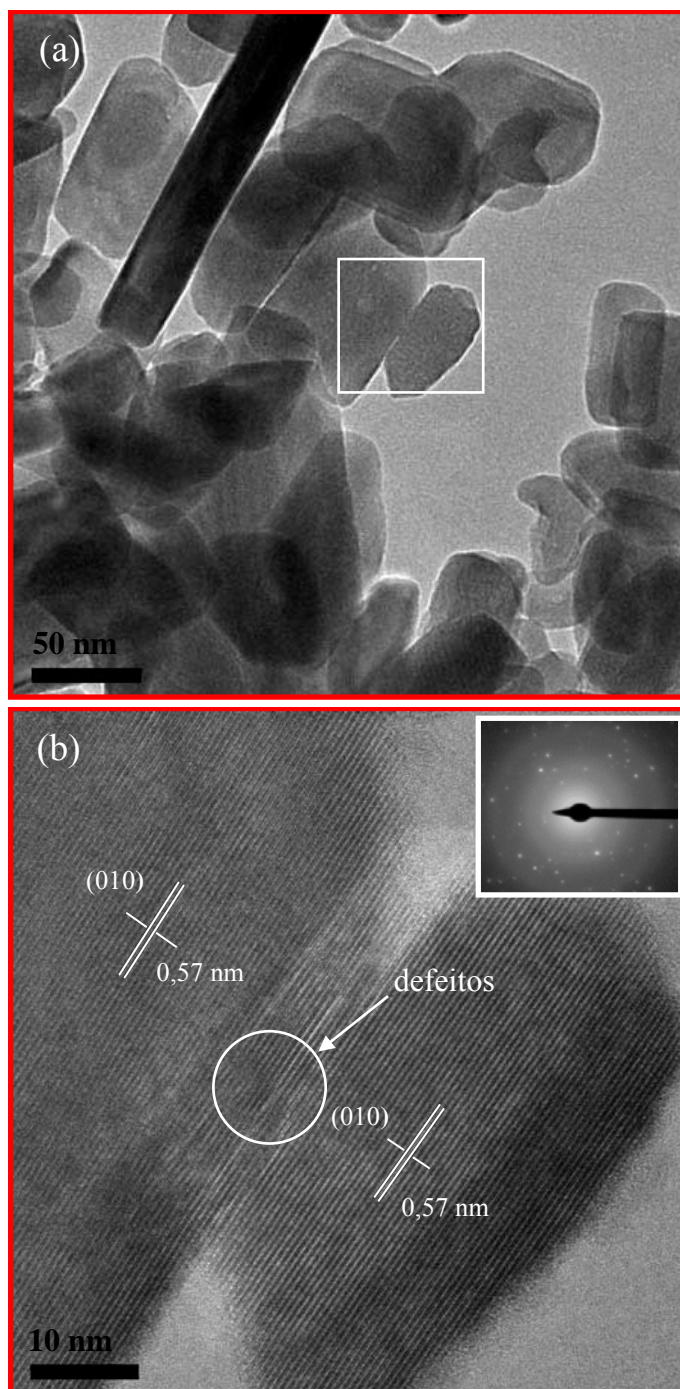


FIGURA 11 – Imagens de: a) microscopia de transmissão para o composto de MnWO_4 SDS1, b) microscopia de transmissão de alta resolução para o composto de MnWO_4 SDS1.

Realizando-se uma comparação com os mecanismos de crescimento para os cristais obtidos com AOT, SDS e CTAB, sugerimos que os mecanismos de

crescimento são controlados pelas interações dos surfactantes (moléculas orgânicas) com os cluster de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ou $[\text{MnO}_6]^{4+}$, seguindo a formação dos primeiros cristalitos e, finalmente, as interações na superfície dos grãos, gerando, por sua vez, agregações de nanocristais das mesmas e formando assim a morfologia final, representada na Figura 12. De fato, independente do mecanismo de crescimento, as cargas geradas na superfície dos cristais, seguidas de atrações de Van der Waals, são os principais fatores responsáveis pelo crescimento e criação dos defeitos.

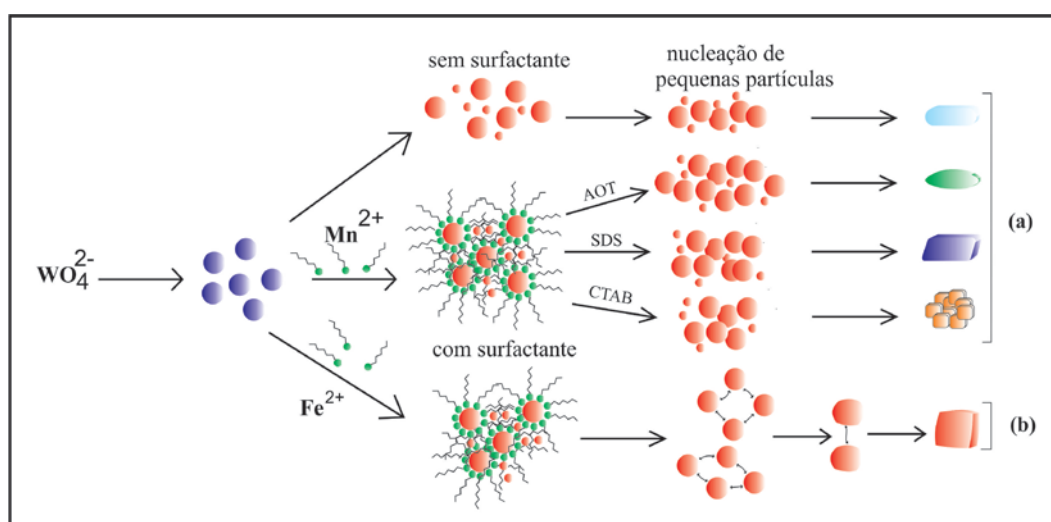


FIGURA 12 - Esquema ilustrativo do crescimento de cristais de MnWO_4 e FeWO_4 , sem adição de surfactantes e com emprego de surfactantes (AOT, SDS e CTAB). a) mecanismo de “*Ostwald Ripening*” e b) mecanismo “*oriented attachment*”.

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman-FT

Tanto na espectroscopia na região do infravermelho, quanto na espectroscopia Raman, os modos de mais alta frequência são atribuídos aos estiramentos (assimétrico e simétrico). Por outro lado, os estiramentos de baixas frequências são geralmente atribuídos às distorções fora e dentro do plano, pois é

mais fácil provocar deformações dentro e fora do plano do que provocar um estiramento (assimétrico e simétrico) nas ligações químicas em uma molécula. Além disso, em termos de atribuições, todos os modos de termo “*g*”, (em que este é atribuído para uma função par), se relacionam aos orbitais atômicos *s* e *d*, uma vez que pela regra de seleção se apresentam ativos somente no espectro Raman, pois representam as componentes do tensor de polarizabilidade, enquanto que os modos de termo “*u*”, (se relacionam aos orbitais atômicos *p*), são ativos somente no espectro de infravermelho, devido sua mudança no momento de dipolo da molécula durante a vibração.

Como ilustrado na célula unitária do MnWO_4 , Figura 10, tanto o íon de Mn^{2+} quanto o W^{6+} estão coordenados por seis átomos de oxigênio, formando clusters com uma estrutura octaédrica distorcida e alinhada em zigue-zague ao longo da cadeia.^{216, 217}

Para uma melhor discussão do espectro de infravermelho e Raman, primeiramente todos os modos vibracionais da ligação W–O dos clusters octaédricos distorcidos, WO_6 , foram separados dos modos vibracionais associados à ligação Mn–O. De acordo com a teoria de grupo, o MnWO_4 possui uma estrutura do tipo wolframita de grupo espacial monoclinico C_{2h} , o qual possui 34 modos vibracionais em que após a eliminação dos modos acústicos, teremos $\Gamma = 8A_g + 10B_g + 7A_u + 9B_u$. Entre eles, todos com vibração $8A_g$ e $10B_g$ são modos ativos no espectro Raman, enquanto que os de modos $7A_u$ e $9B_u$ são ativos no espectro de infravermelho.²¹⁸ Assim, a divisão destes modos para a estrutura monoclinica composta por clusters (WO_6) na wolframita, é feita por separação dos grupos terminais WO_2 das ligações curtas e longas do W–O–W e dos estiramentos entre pontes ao longo das cadeias poliméricas $(\text{W}_2\text{O}_4)_n$.^{216, 219}

Na Figura 13(I-II) estão ilustrados os espectros de infravermelho para os compostos de MnWO_4 , obtidos com o emprego de AOT e SDS em diferentes concentrações. Os picos de absorção centrados em 878 e 810 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos dos modos vibracionais simétricos e assimétricos, (B_u)

respectivamente para as ligações curtas W–O no terminal WO_2 . Enquanto isso, as bandas em 717 e 584 cm^{-1} são associadas aos estiramentos vibracionais assimétricos (B_u e A_u) da ligação longa do W–O–W e na cadeia de clusters $(\text{W}_2\text{O}_4)_n$.

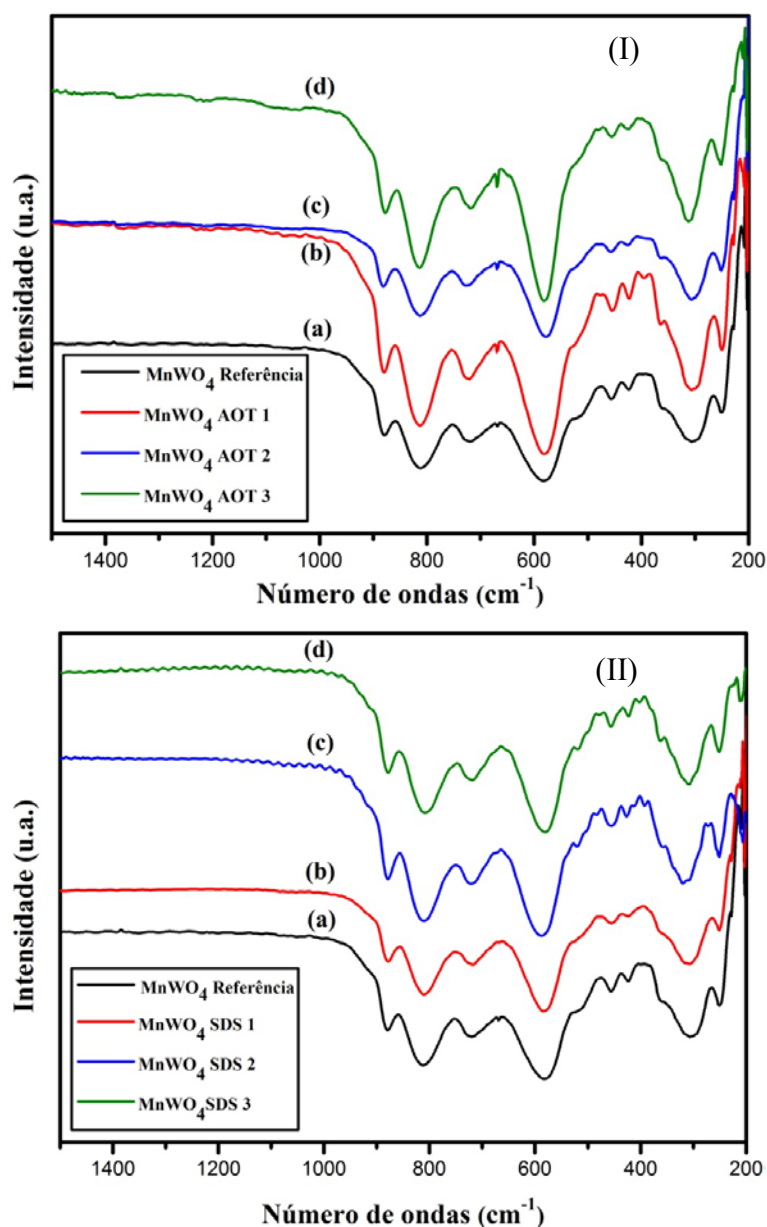


FIGURA 13 - Espectros vibracionais de Infravermelho de nanocristais de MnWO_4 : (I) série MnWO_4 AOT, e (II) série MnWO_4 SDS.

Como era de se esperar, os modos de deformação no plano ($\delta_{as}(\text{O-W-O})$, A_u e B_u das ligações longas se encontram em regiões de menor energia, os quais são representados por duas bandas em 514 e 454 cm^{-1} respectivamente. Entretanto, na banda de menor intensidade em 514 cm^{-1} encontra-se também um estiramento do tipo $\nu_{as}(\text{W-O-W})$, obtendo-se assim uma mistura de bandas que ocasiona um pequeno alargamento.

A banda em 422 cm^{-1} é atribuída ao modo B_u , apresentando deformação e torção no plano da ligação $\delta_{as}(\text{W-O-W}) + \tau(\text{WO}_2)$. Além destas, outras duas bandas nas regiões de 363 e 250 cm^{-1} são também observadas, sendo a primeira de menor intensidade e a segunda de maior intensidade, às quais é comum que sejam atribuídas a vários tipos de deformações dentro e fora do plano.²²⁰

Permitindo-se uma comparação de todos os modos vibracionais nos espectros de infravermelho dos nanocristais de MnWO_4 , foi observado um pequeno deslocamento de algumas bandas, contudo, somente para os nanocristais obtidos com PEG 200 e EG, Figura 14, o que possivelmente pode ser atribuído à redução de tamanhos, pois por intermédio das imagens de MET [Figura 10(e-f)], é possível observar que estes são de dimensões nanométricas menores. Desta forma, a redução do tamanho dos cristais pode afetar os parâmetros de rede para valores menores, tendo como consequência um deslocamento de bandas para a zona de maior energia, que também foi observado por W. Ton *et al.*³⁹

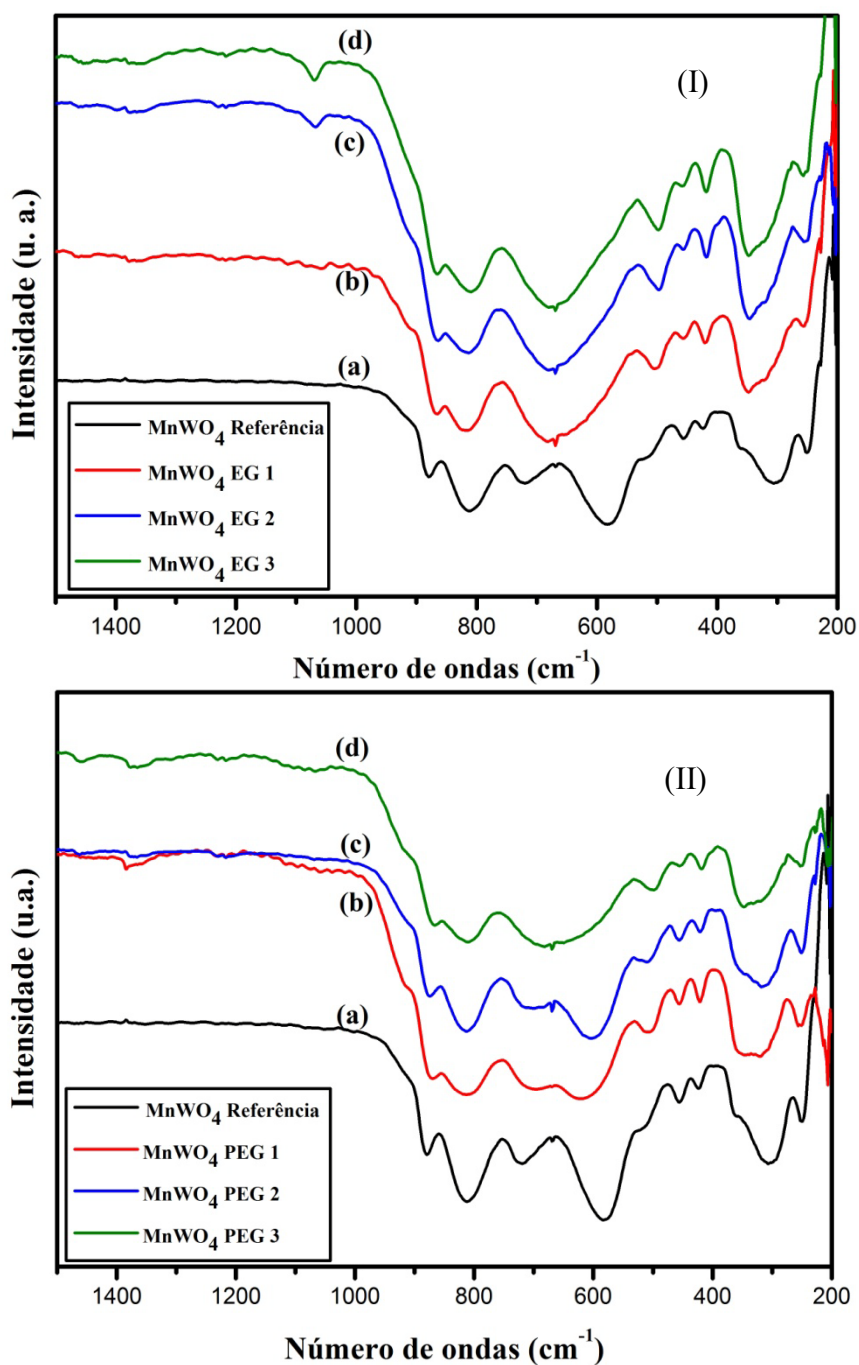


FIGURA 14 - Espectros vibracionais de Infravermelho de nanocristais de MnWO₄: (I) série MnWO₄ EG, e (II) série MnWO₄ PEG.

Todos os espectros de infravermelho dos cristais de MnWO_4 sintetizados são similares, levando a entender que as tentativas de atribuições feitas neste trabalho valem para todos, os quais estão condizentes com a literatura^{39, 207, 221} e melhor representados na Tabela 2.

TABELA 2 - Modos vibracionais correspondentes às tentativas de atribuições para espectro de infravermelho e deslocamento Raman

| MnWO₄ | | | | Tentativas de atribuições |
|-------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|--|
| Infravermelho | Modos de simetria | Raman | Modos de simetria | |
| 878 | B_u | 884 | A_g | $\nu_s(\text{O-W-O})$ |
| 810 | B_u | 771 | | $\nu_{as}(\text{O-W-O})$ |
| 717 | A_u | | | $\nu_{as}(\text{W-O-W})$ |
| | | 700 | A_g | $\nu_s(\text{W-O-W})$ |
| | | 680 | B_g | $\nu_s(\text{W-O-W})$ |
| 584 | B_u | | | $\nu_{as}(\text{W-O-W})$ |
| | | 548 | A_g | $\delta_{as}(\text{W-O-W})$ |
| 528 | B_u | | | $\nu_{as}(\text{W-O-W}) + \delta_{sc}(\text{O-W-O})$ |
| 455 | A_u | | | $\delta_{as}(\text{W-O-W})$ |
| 422 | B_u | | | $\delta_{as}(\text{W-O-W}) + \tau(\text{O-W-O})$ |
| | | 398 | A_g | $\nu_s(\text{W-O-W})$ |
| 363 | A_u | | | $\delta_s(\text{W-O-W}) + \rho(\text{O-W-O})$ |
| 306 | ----- | | | $\tau(\text{O-W-O}) + \delta_{sc}(\text{O-W-O})$ |
| | | 258/330 | A_g/B_g | $\nu(\text{O-Mn-O}) + \delta_s(\text{W-O-W})$ |
| 250 | ----- | 251 | | $\tau(\text{O-W-O})$ |

Nos espectros Raman, outros modos vibracionais são observados na escala de 200 a 1100 cm^{-1} para o MnWO_4 referência, ilustrados na Figura 15a. Em

884 cm^{-1} é observado um intenso modo vibracional, em que este se faz oriundo de estiramentos vibracionais simétricos (A_g) das ligações curtas O–W–O, enquanto que os estiramentos assimétricos (menor intensidade) aparecem em 771 cm^{-1} . Além do mais, próximo a essa região, é possível observar dois picos de média intensidade (700 e 680 cm^{-1}), nos quais se faz observável um pequeno ombro em cada. Para esses modos vibracionais são atribuídos os modos A_g e B_g , estiramento simétrico ao longo da cadeia de clusters (700 e 680 cm^{-1}), $\nu_s(\text{W–O–W})$ e torção ($\delta_s(\text{W–O–W})$) em 548 cm^{-1} . No pico de média intensidade em 330 cm^{-1} , este pode ser atribuído para o estiramento metal-oxigênio ($\nu(\text{O–Mn–O})$) com mistura de torções, $\delta_s(\text{W–O–W})$, 258 cm^{-1} .^{39, 218, 219}

Embora a maioria dos espectros Raman tenha apresentado o mesmo perfil, para o espectro do composto de MnWO_4 EG3, [Figura 16(IIIc)], apresenta uma inversão no estiramento em 700 cm^{-1} , o que possivelmente pode ser atribuído a desordem a curta distancia provocado pelos defeitos criados durante a síntese.

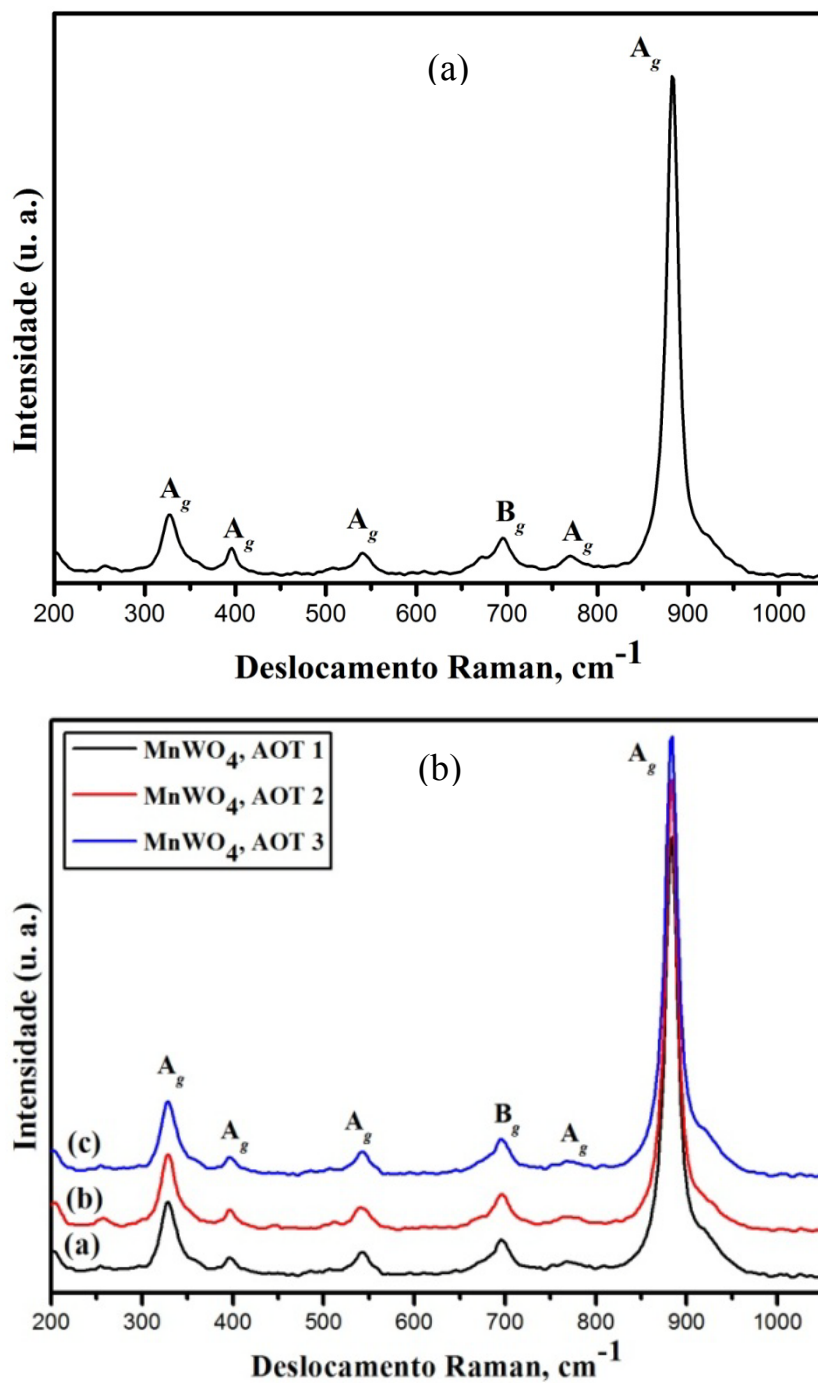


FIGURA 15 - Espectros vibracionais Infravermelho de nanocristais de: a) MnWO₄ referência, e b) série MnWO₄ AOT.

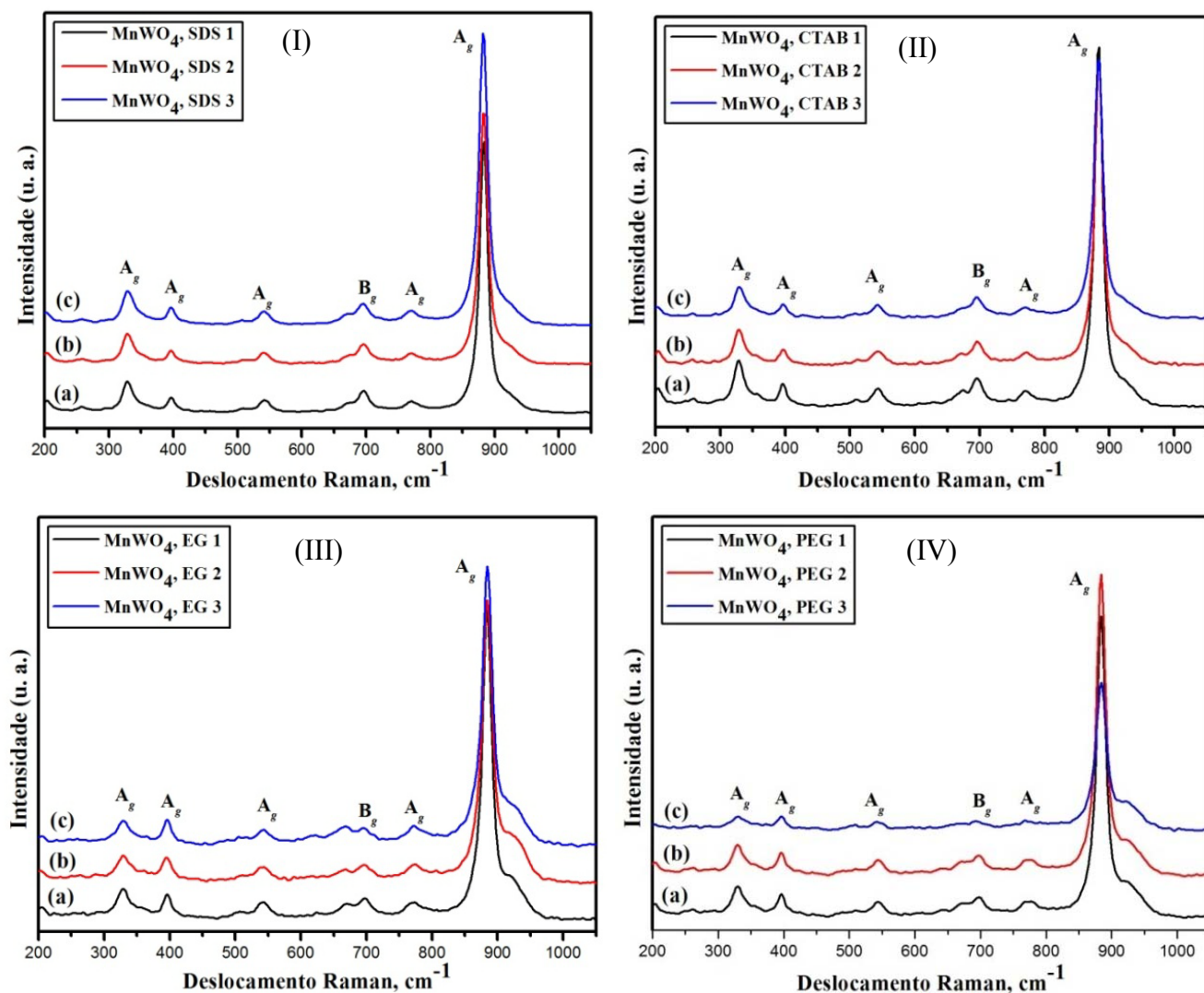


FIGURA 16 - Espectros vibracionais Raman de nanocristais de MnWO₄: (I) série MnWO₄ SDS, (II) série MnWO₄ CTAB, (III) série MnWO₄ EG e (IV) série MnWO₄ PEG.

3.1.4 Análises da área superficial específica

As medidas de área superficial específica têm sua importância em termos de catálise, pois nas superfícies se encontram os sítios que são responsáveis pela catálise, fator este de importância fundamental em uma catálise heterogênea.²²²

Para os compostos sintetizados com AOT e SDS, todos os surfactantes aniônicos tiveram uma morfologia do tipo placas, como foi mostrado nas imagens de MEV, de modo que suas áreas mostraram-se dentro da faixa de 15 a 34 m²/g e 7,60 a 8,65 m²/g, respectivamente. Para os compostos obtidos com surfactantes catiônicos, suas áreas superficiais mostraram-se maiores do que as dos compostos anteriores, com valores entre 38,0 a 45,6 m²/g. Para a série de nanocristais obtidos com etilenoglicol (EG) e polietilenoglicol (PEG 200), estes exibiram áreas superficiais específicas superiores às demais, variando de 39,2 a 95,1 m²/g para os cristais de MnWO₄ PEG, e de 55,2 a 114,1 m²/g para a série MnWO₄ EG. De fato, todas as áreas superficiais específicas (Tabela 3) refletem o tamanho de área superficial das partículas, o que nos permite inferir diferentes quantidades de sítios ativos, o que se apresenta de extrema relevância para a fotocatalise.

TABELA 3 - Valores de área superficial específica para compostos de MnWO_4 , obtidos sobre a ação de diferentes agentes surfactantes

| Composto | Área sup. (m^2/g) | Composto | Área sup. (m^2/g) |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| MnWO_4 referência | 28,4 | MnWO_4 CTAB2 | 45,6 |
| MnWO_4 AOT1 | 33,4 | MnWO_4 CTAB3 | 26,9 |
| MnWO_4 AOT2 | 34,5 | MnWO_4 EG1 | 55,2 |
| MnWO_4 AOT3 | 15,5 | MnWO_4 EG2 | 114,1 |
| MnWO_4 SDS1 | 8,0 | MnWO_4 EG3 | 99,9 |
| MnWO_4 SDS2 | 8,6 | MnWO_4 PEG1 | 39,2 |
| MnWO_4 SDS3 | 7,6 | MnWO_4 PEG2 | 56,6 |
| MnWO_4 CTAB1 | 38,1 | MnWO_4 PEG3 | 95,1 |

3.1.5 Propriedades ópticas

No que diz respeito à estrutura eletrônica dos tungstatos, as bandas de valência e de condução próximas do *band gap* são constituídas basicamente por superposição dos orbitais dos ânions (WO_4^{-2}).^{221, 223}

A estrutura de banda eletrônica da wolframita foi calculada por Kim e colaboradores.²²¹ A parte superior da banda de valência consiste basicamente dos estados excitados $O\ 2\ p$, com uma pequena contribuição dos estados $3d$ do modificador de rede ($M = \text{metal}$), enquanto a banda de condução é constituída pelos estados excitados $W\ 5d$.^{38, 224}

O cálculo referente aos valores aproximados de *band gap* dos compostos de MnWO_4 foi realizado considerando a transição como sendo do tipo permitida indireta, tendo n igual a 2. O valor encontrado para MnWO_4 referência, Figura 17(a), foi de 3,00 eV. Assim como para os compostos de MnWO_4 , os valores de *band gap* para os compostos obtidos utilizando de surfactantes

apresentaram valores menores, como ilustrado nas Figuras 16(a-f), o que de fato deve-se aos diferentes subníveis de energia criados nas interações entre os orbitais, na construção da banda de valência e da banda de condução. Ademais, a diminuição dos valores de *band gap* para os cristais aqui obtidos (MnWO_4), também pode ser em parte atribuída a um possível alongamento de ligação dos clusters de (MnO_6/WO_6), devido às diferentes interações dos orbitais dos elementos W e O, e/ou à formação de defeitos na estrutura.^{62, 224}

Deve-se levar em conta que, além das poucas interações entre os orbitais, há diversos tipos de defeitos existentes, principalmente na superfície, gerados por mudanças de morfologias de que ocasionam distorções nos clusters de MnO_6/WO_6 , o que faz com que contribuam e se responsabilizem pela diminuição dos valores de “*band gap*”.

Como mostrado na Figura 7, difração de raios X para compostos de MnWO_4 , existe uma orientação parcial no plano (110) e (121) para os compostos da série AOT e SDS. De fato, é uma orientação parcial, pois por meio das imagens de microscopia de transmissão (Figura 11) foi possível observar que as partículas crescem em diferentes planos, e o perfil do difratograma de “*spots*” (anéis), mostra que o composto possui um caráter policristalino. Além das partículas crescerem em planos diferentes, a junção de partículas menores para formar maiores partículas, tem como consequência a criação de mais defeitos, os quais são possui uma grande contribuição nos diferentes valores de “*band gap*”.

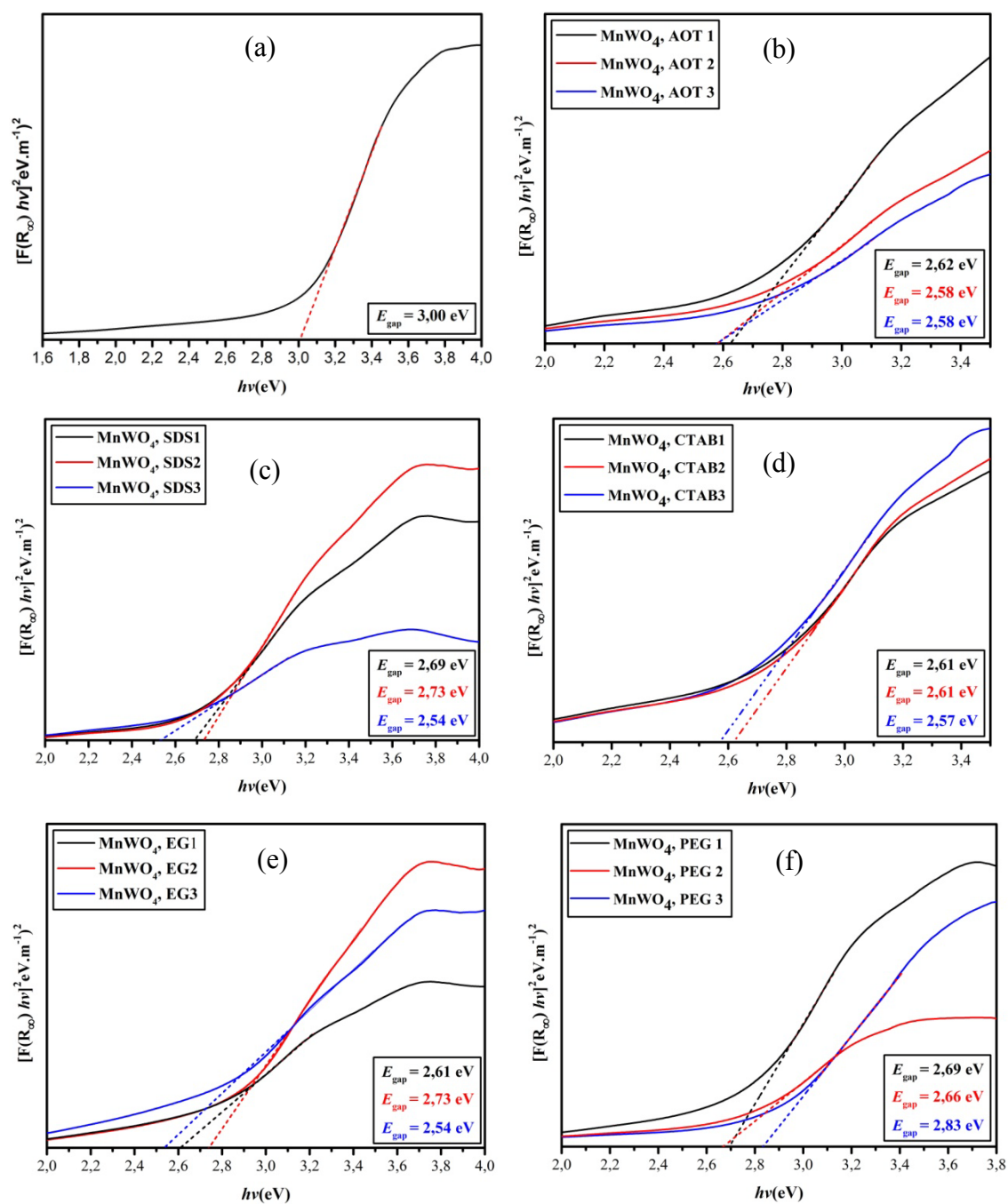


FIGURA 17 - Espectros de refletância difusa para nanocristais de MnWO₄: a) série MnWO₄ referência; b) série MnWO₄ AOT; c) série MnWO₄ SDS; d) série MnWO₄ CTAB; e) série MnWO₄ PEG; f) série MnWO₄ EG.

3.1.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência nos tungstatos é atribuída às transições de transferências de cargas devido formação de defeitos, vacâncias e torções a curta, média e longa distância.^{12, 62-64} Além do mais, devido aos defeitos nos clusters de WO_6 e MnO_6 no cristal, quando o fóton interage, já existe uma estrutura cristalina no estado excitado. Em função da grande possibilidade de defeitos, há formação de uma banda larga que sofrerá a variação dos tipos de defeitos existentes nos clusters (curta distância) e interclusters (média distância).

No estado excitado, um elétron é transferido de um orbital molecular e preenchido de mais alta energia localizada no oxigênio para o orbital molecular t_{2g} , o qual se constitui principalmente dos orbitais d do íon de metal.²²⁵

Para efeito de comparação, também foram feitas as medidas de FL para o composto de MnWO_4 obtido este sem o emprego de agentes surfactantes (MnWO_4 referência). Foi observado, para este, uma pequena fotoluminescência, ilustrada na Figura 18(a). Portanto, foram realizadas as comparações da intensidade de FL de compostos de MnWO_4 obtidos com diferentes concentrações para o mesmo surfactante (0,002, 0,004 e 0,008 mol.L⁻¹), Figura 18(a-e). No entanto, sob a ação do surfactante, foi observado somente para os compostos preparados com SDS, CTAB e EG diferenças significativas em suas fotoluminescências, em função da concentração de surfactante utilizado na síntese. Esse fato indica a possibilidade de maior interação das moléculas orgânicas com os clusters que irão formar os cristalitos no processo de nucleação, modelando suas morfologias e criando vários tipos de defeitos. Quando comparada aos diferentes surfactantes com a mesma concentração (Apêndice 2C), a FL do composto MnWO_4 EG 3 chega a valores com intensidade três vezes maior do que os demais, o que pode ser atribuído a sua redução de tamanho.

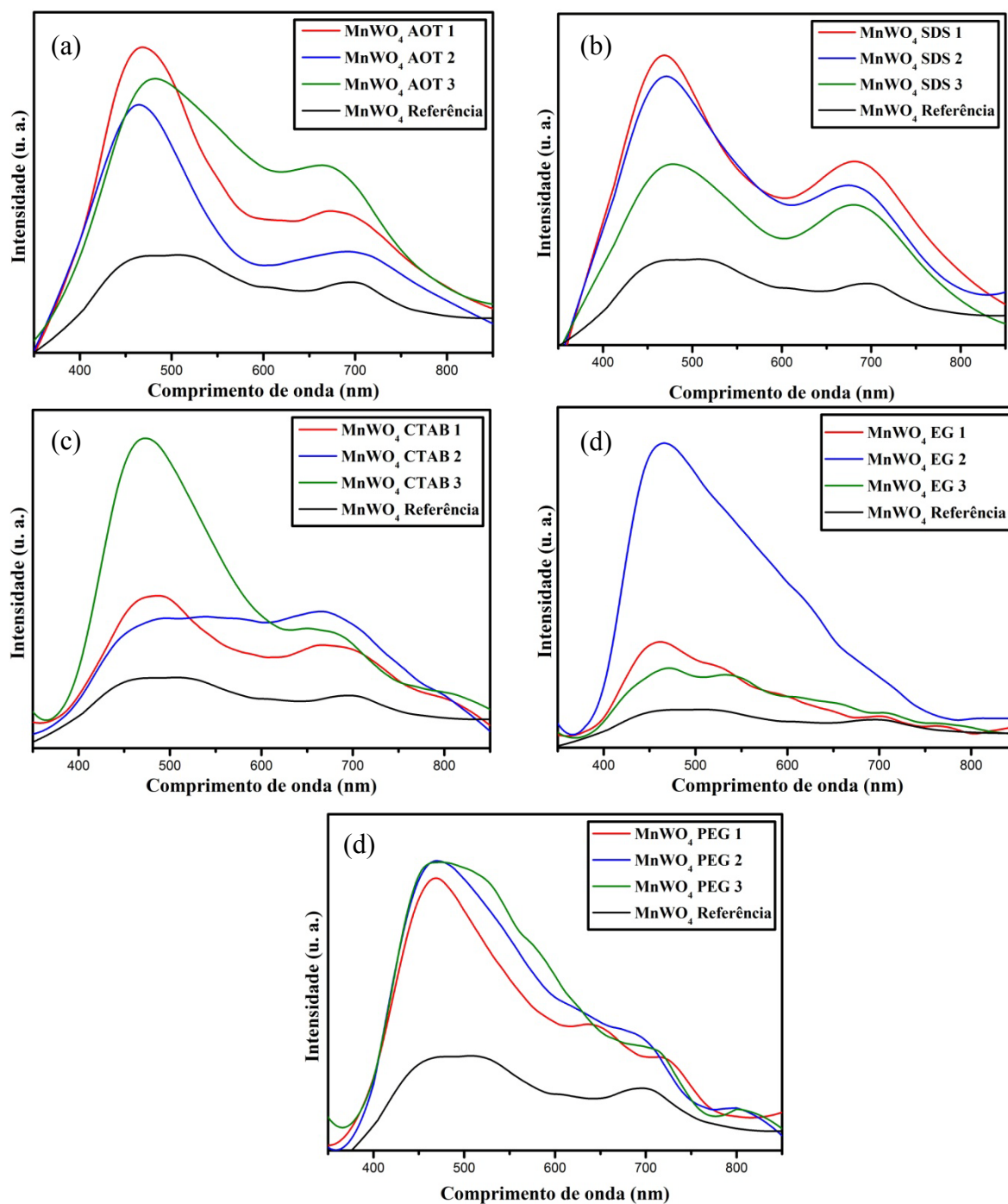


FIGURA 18 - Fotoluminescência dos nanocristais de MnWO_4 : (a) série MnWO_4 AOT, (b) série MnWO_4 SDS, (c) série MnWO_4 CTAB, (d) série MnWO_4 PEG, e (e) série MnWO_4 EG.

Embora a fotoluminescência dos tungstatos seja atribuída às transições do ânion tungstato, as intensidades são dependentes do metal modificador de rede,

que é o responsável pela formação geométrica dos clusters formados, sendo tetraédrico no caso das shelitas e octaédrico para a wolframita.¹¹ Por sua vez, tem-se que, durante a formação desses clusters (WO_6 e MnO_6), vários tipos de distorções são criadas, o que vem a modificar a intensidade da FL para os tungstatos de metais, principalmente os de manganês. Thongtem e colaboradores,^{41, 67} e Nguyen e colaboradores^{41, 67} atribuem o fenômeno da fotoluminescência de MnWO_4 somente ao tungstato, não levando em consideração que outros fatores possíveis podem contribuir para sua intensidade, como a faixa espectral, bem como o modificador de rede Mn^{2+} .

Para os compostos obtidos com o emprego de surfactantes, foram observadas diferentes intensidades de FL, em que tais diferenças podem ser atribuídas aos vários tipos de distorções causadas entre os clusters, o que possivelmente afeta a transição ligante metal centrada (TLMC) de orbitais $2p$ do oxigênio para os orbitais $5d$ do tungstênio. No entanto, quando se analisa o sistema como um todo, os modificadores de rede são fortemente influenciados pelos formadores de rede. Por outro lado, existe também o efeito inverso, tornando difícil, a priori, definir a importância desses dois clusters na intensidade da fotoluminescência.

Os cálculos têm mostrado que os modelos de orbitais moleculares para os clusters, WO_6 (grupo pontual O_h), demonstraram que os estados ocupados de mais alta energia estão associados ao orbital O $2p$, enquanto o estado excitado consiste em elétrons no orbital W $5d$,²²⁶ estudo este que também é descrito para cluster WO_6 no CdWO_4 .²²⁷ Assim, tais estudos revelam que as transições ocorridas para o WO_6^- são transições do tipo $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$, ilustradas na Figura 19.

No entanto, as transições de níveis $^3T_{1u}$ terminadas em níveis $^1A_{1g}$ podem ocorrer ao fornecerem uma contribuição à intensidade da FL.²²⁶ Ainda é preciso fazer uma ressalva importante quanto a estas transições que, por serem de multiplicidades diferentes, são proibidas por spin.⁴⁷ Todavia, o acoplamento “*spin orbita*” e as deformações nos clusters WO_6 causam uma redução na simetria,

fazendo com que tais transições sejam parcialmente permitidas. As transições desse tipo podem ser um dos fatores que contribui para a mudança na intensidade da FL. Além do mais, as transições no orbital $3d$ do manganês (transições $d-d$) podem ocorrer, as quais são proibidas, segundo as regras de Laport.⁴⁷ Contudo, por causa das vibrações assimétricas, as transições tornam-se permitidas em pequenas intensidades, o que possivelmente pode também vir a contribuir para a FL nos cristais de MnWO_4 , pois tais transições são relatadas por Ejima, e colaboradores para MnWO_4 .²²⁸

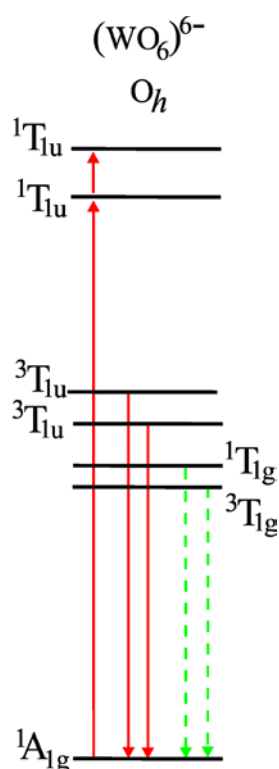


FIGURA 19 - Esquema de diagrama de níveis de energia para luminescência em estrutura wolframita. As setas verticais mostram transições de absorção e emissão. As setas pontilhadas indicam transições proibidas pôr paridade. Transições do nível radiativa(acoplamento “*spin*” orbital) 3T_1 , responsável por longos tempos de decaimento radiativo a temperaturas baixas, são também mostradas.²²⁶

Os cálculos feitos por Mikhailik²²⁶ não explicam totalmente o fenômeno da fotoluminescência, pois os cálculos foram realizados levando em consideração somente o WO_6 , e não o cristal como um todo. Marques e colaboradores fizeram cálculos de estrutura eletrônica considerando os clusters na rede cristalina, de maneira que tais cálculos descrevem melhor o fenômeno da fotoluminescência para os óxidos, verificável na Figura 20.¹⁸⁸

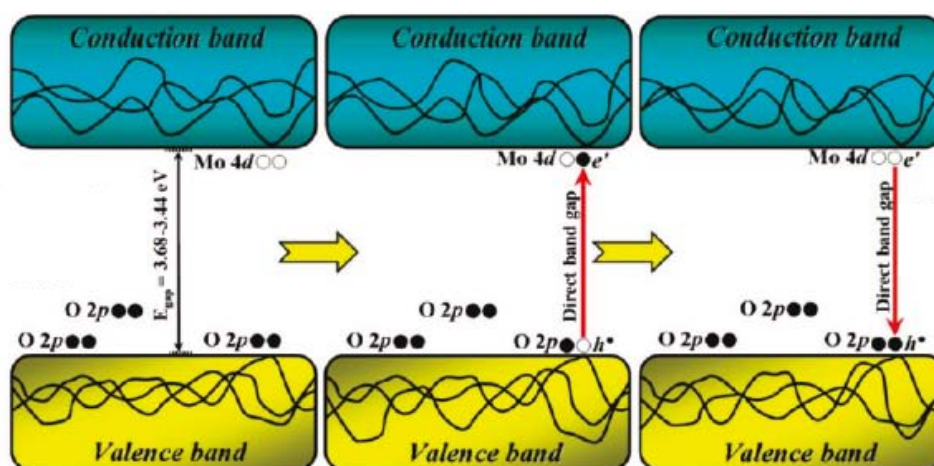
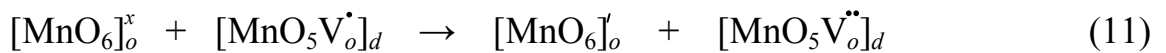
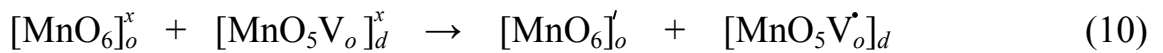


FIGURA 20: Modelo de teoria de bandas para a fotoluminescência do CaMoO_4 .¹⁸⁸

Todos os espectros de FL dos cristais de MnWO_4 , com exceção dos compostos obtidos com etilenoglicol e polietilenoglicol (MnWO_4 PEG, e MnWO_4 PEG), Figura 17(e-f), apresentaram-se uma banda alargada de FL na região do visível, entre 400 e 600 nm e uma segunda banda de menor intensidade na região do vermelho, entre 600 e 700 nm. Quanto à banda de maior intensidade, esta é atribuída à transição $\text{O}2p \rightarrow \text{W}5d$, em razão de ser esta a característica para tais óxidos semicondutores. A de menor intensidade, na região do vermelho, pode ser atribuída a uma transição $\text{O}2p \rightarrow \text{Mn}5d$, embora Ejima e colaboradores²²⁸ tenham conferido tal banda somente para a transição $\text{O}2p \rightarrow \text{Mn}5s$.

No processo de nucleação dos cristais, vários tipos de defeitos são criados na rede cristalina, os quais podem até ser observados por microscopia de eletrônica de transmissão (MET), Figura 11. Para o composto MnWO_4 SDS1, por exemplo, nas imagens de MET, os defeitos são observados na superfície, fato este que possivelmente implica na formação de ligações químicas incompletas, o que de forma direta, contribui para uma mudança nos processos de transferência eletrônica. Mediante o exposto, sugerimos que a polarização dos clusters $[\text{MnO}_6]_d$, $[\text{WO}_6]_d$, $[\text{MnO}_6]_o$ e $[\text{WO}_6]_o$ na rede cristalina e as mudanças de transferências eletrônicas de cargas, influenciam nas FL do MnWO_4 . Portanto, o principal motivo das diferentes FL dos compostos de MnWO_4 , podem ser atribuídos ao efeito de ordem e desordem ou distorção estrutural na rede provocando uma constante transferência de carga entre os clusters ordenado e desordenados de acordo com as equações 10-12.



De acordo com as equações, existe uma transferência eletrônica do cluster MnO_6 ordenado para MnO_5V_o desordenado formando um polaron de elétron (e^-) e buraco (h). Assim com a polarização dos modificadores de rede existem uma descompensação de cargas surgindo outros tipos de polarons nos clusters de íons de tungstênio, segundo as equação 12.

3.1.7 Fotocatálise

A cinética de degradação do corante Rh B e Rh 6G, pelos compostos de MnWO_4 , foi efetuada como sendo uma reação de primeira ordem, de acordo com a equação 13, em que seus resultados são mostrados nas Tabelas 4 e Tabela 5.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = kt \quad (13)$$

onde: k é a constante de velocidade (min^{-1}), C_0 é a concentração inicial do corante e C é a concentração final do corante em um tempo t de irradiação.

TABELA 4 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh B com MnWO₄

| Compostos | <i>k</i> | <i>R</i> ² | <i>t</i> _{1/2} |
|------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|
| P25 | 0,0813 ±0,006 | 0,9659 | 8,52 |
| MnWO ₄ referência | 0,0156 ±0,0016 | 0,9872 | 44,43 |
| MnWO ₄ AOT1 | 0,0138 ±0,008 | 0,9936 | 50,22 |
| MnWO ₄ AOT2 | 0,0087 ±0,001 | 0,9817 | 79,67 |
| MnWO ₄ AOT3 | 0,0107 ±0,007 | 0,9831 | 64,78 |
| MnWO ₄ SDS1 | 0,0136 ±0,004 | 0,9950 | 50,96 |
| MnWO ₄ SDS2 | 0,0186 ±0,003 | 0,9838 | 37,26 |
| MnWO ₄ SDS3 | 0,0150 ±0,006 | 0,9959 | 46,20 |
| MnWO ₄ EG1 | 0,0021 ±0,001 | 0,9919 | 330,07 |
| MnWO ₄ EG2 | 0,0020 ±0,0001 | 0,9784 | 346,57 |
| MnWO ₄ EG3 | 0,0020 ±0,001 | 0,9870 | 346,57 |
| MnWO ₄ PEG1 | 0,0018 ±0,0003 | 0,9867 | 385,08 |
| MnWO ₄ PEG2 | 0,0036 ±0,0005 | 0,9948 | 192,54 |
| MnWO ₄ PEG3 | 0,0020 ±0,0023 | 0,9685 | 346,57 |
| MnWO ₄ CTAB1 | 0,0152±0,002 | 0,9854 | 45,60 |
| MnWO ₄ CTAB2 | 0,0143 ±0,002 | 0,9779 | 48,47 |
| MnWO ₄ CTAB3 | 0,0173 ±0,008 | 0,9910 | 40,06 |

Na Figura 21 é apresentada a fotólise dos corantes Rh B e Rh 6G. Nessa figura, é possível observar que o corante exposto à radiação UV, por si só, já possui uma degradação. Quando os catalisadores (MnWO₄) são empregados em meio à solução dos corantes e radiação UV (254 nm), as constantes cinéticas apresentaram valores diferentes.

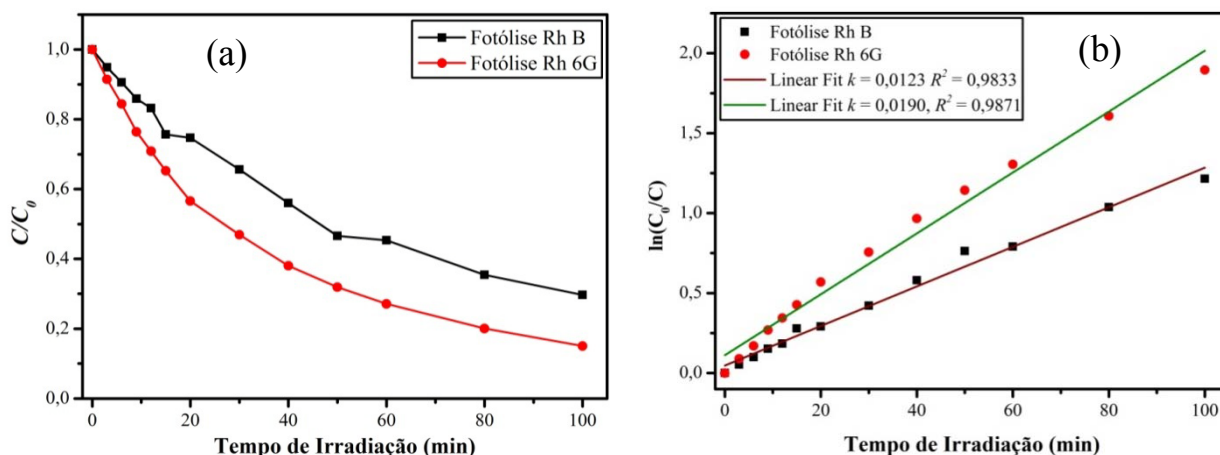


FIGURA 21 - Fotólise dos corante Rh B e Rh 6G: (a) curva de decaimento na fotólise de Rh B, (b) perfis cinéticos da fotólise de Rh B.

O perfil de degradação para o corante rodamina B com emprego de $MnWO_4$ referência e com P25, é ilustrado na Figura 22. Nessa figura foi possível observar que o catalisador ($MnWO_4$) degrada aproximadamente 82 % do corante em 100 min, fato este melhor visualizado na curva cinética de degradação, na Figura 22b. Além do mais, para efeito de comparação, é também ilustrada na Figura 22d a degradação do corante Rh B com emprego da P25. Nessa figura foi observado que, embora o catalisador de $MnWO_4$ tenha apresentado uma atividade catalítica para a degradação do corante Rh B, este apresentou uma cinética mais lenta do que o P25.

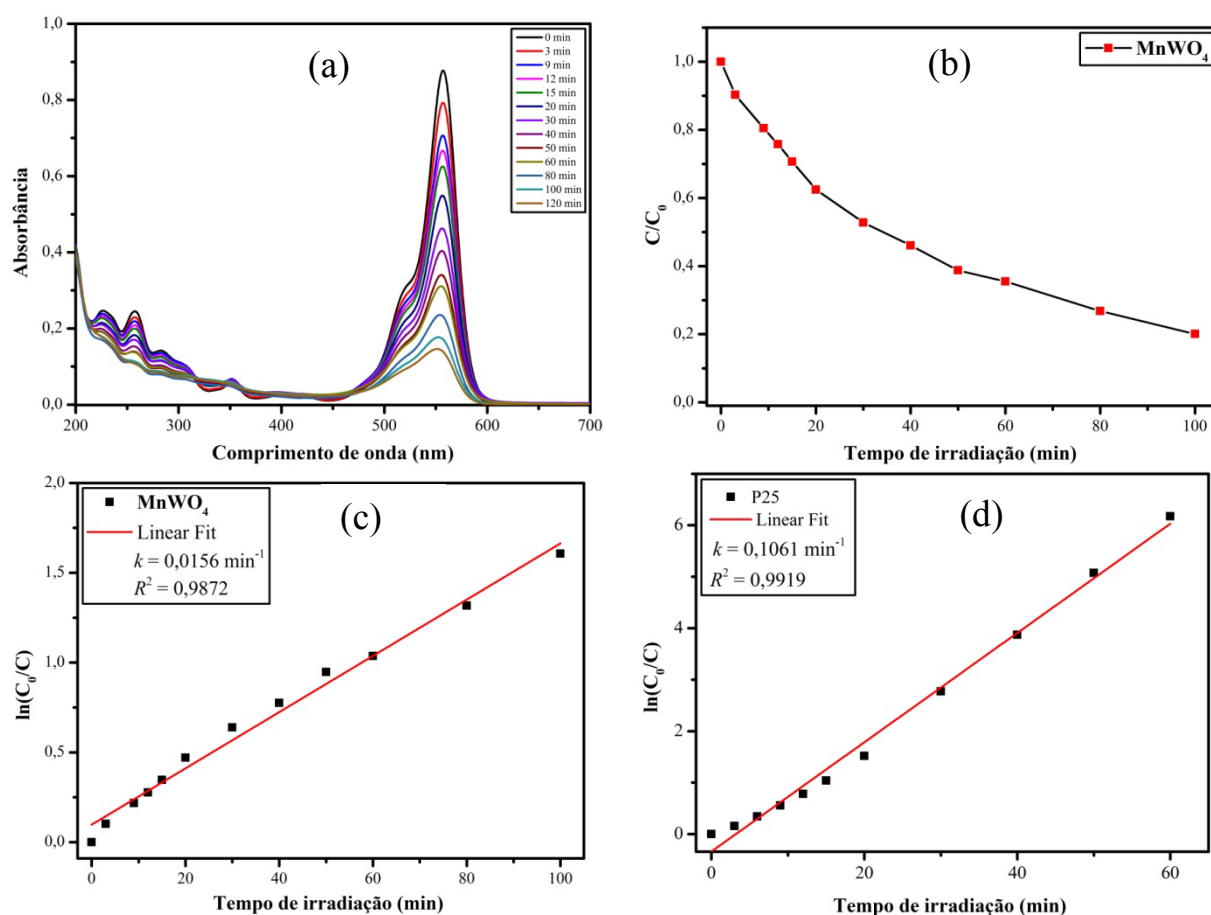


FIGURA 22 - (a) Perfil do espectro UV-vis de degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, (b) curva de decaimento da degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, (c) cinética de degradação de Rh B com emprego de MnWO_4 referência, e (d) cinética de degradação de Rh B com emprego de P25.

Os compostos obtidos com diferentes surfactantes apresentaram diferentes valores de cinética de degradação. Na Figura 23(a-e) ilustra-se a fotodegradação de Rh B usando como catalisador os compostos obtidos com os surfactantes SDS, EG e CTAB. Nela é possível observar que a degradação do corante com o emprego do MnWO_4 SDS foi mais eficiente do que com os compostos obtidos com EG. Em geral, a degradação do corante rodamina B por emprego dos compostos das séries MnWO_4 SDS, [Figura 23(a-b)], e MnWO_4 CTAB, [Figura 23(e-f)] ocorreu de forma mais eficiente, com aproximadamente 80% de degradação do corante, enquanto que os compostos das series MnWO_4 EG

e MnWO_4 PEG tiveram uma degradação muito baixa, algo próximo de 20%, catalise esta que apresenta uma constante cinética mais baixa do que até a própria fotólise.

Embora os compostos das séries MnWO_4 EG e MnWO_4 PEG tenham apresentado uma área superficial específica (Tabela 3) maior do que os demais compostos de tungstato de manganês, os mesmos, por outro lado, apresentaram uma atividade catalítica muito baixa em relação aos demais (Apêndice 1D e 2D). Isto sugere possivelmente que os defeitos na superfície, não geram sítios ativos, suficientes para realizar catálise. Esses defeitos de superfície são responsáveis pelas interações com os corantes, ou até mesmo com moléculas de água o que resultará na formação de radicais, os quais serão responsáveis pela degradação do corante.

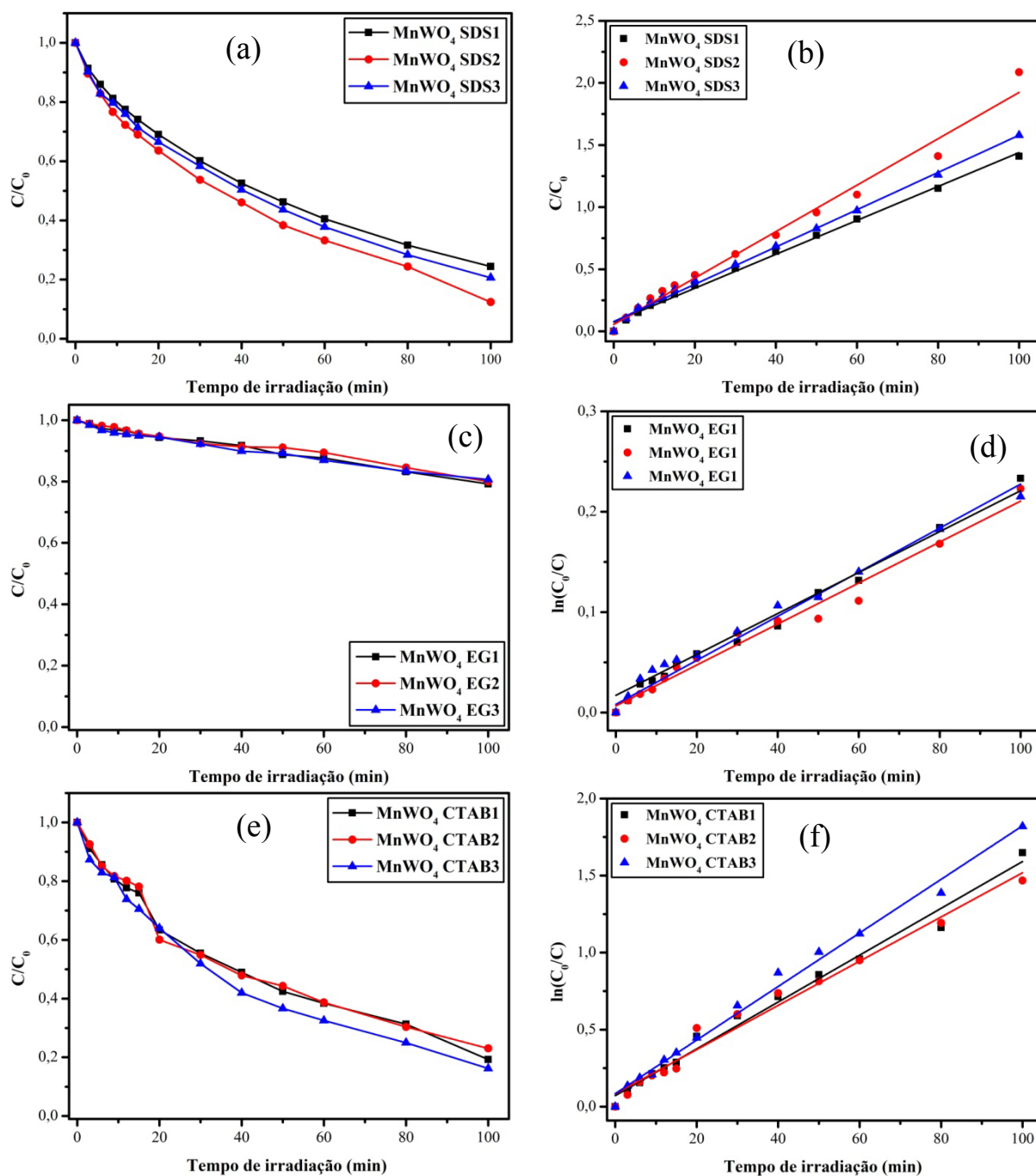


FIGURA 23 - Cinética de degradação de Rh B com emprego de MnWO₄: (a-b) série MnWO₄ SDS, (c-d) série MnWO₄ EG, e (e-f) série MnWO₄ CTAB.

Na Figura 24a é possível verificar a redução do pico de maior intensidade da banda de absorção do corante Rh 6G, quando irradiado por 120 min, utilizando-se o MnWO₄ AOT2 como catalisador. Na Figura 24b é ilustrado que em 100 min de irradiação, somente 80% do corante foi degradado quando empregado

o MnWO_4 AOT3 como catalisador. Os compostos de MnWO_4 , obtidos com SDS e CTAB [Figura 24(c-d)], apresentaram percentuais de degradação semelhantes aos do MnWO_4 AOT1 e MnWO_4 AOT3, encontrando tais valores cinéticos na Tabela 5.

Assim como a degradação do corante Rh B, embora os compostos da série MnWO_4 EG e MnWO_4 PEG possuam áreas superficiais específicas bem maiores do que os demais compostos (Tabela 3), estes apresentaram uma cinética de degradação (Rh 6G) muito lenta, tendo uma degradação de aproximadamente 30% durante 100 min de irradiação, [Figura 24(e-f) e Apêndice 3 e 4D]. Assim, de posse dos dados obtidos de área superficial específica, podemos afirmar que a área superficial específica não é um bom parâmetro para uma boa avaliação do poder catalítico dos compostos obtidos neste trabalho, pois uma maior área superficial específica não acompanha o aumento da fotodegradação, sugerindo que esses compostos possível possuem uma menor quantidade de sítios ativos em sua superfície.

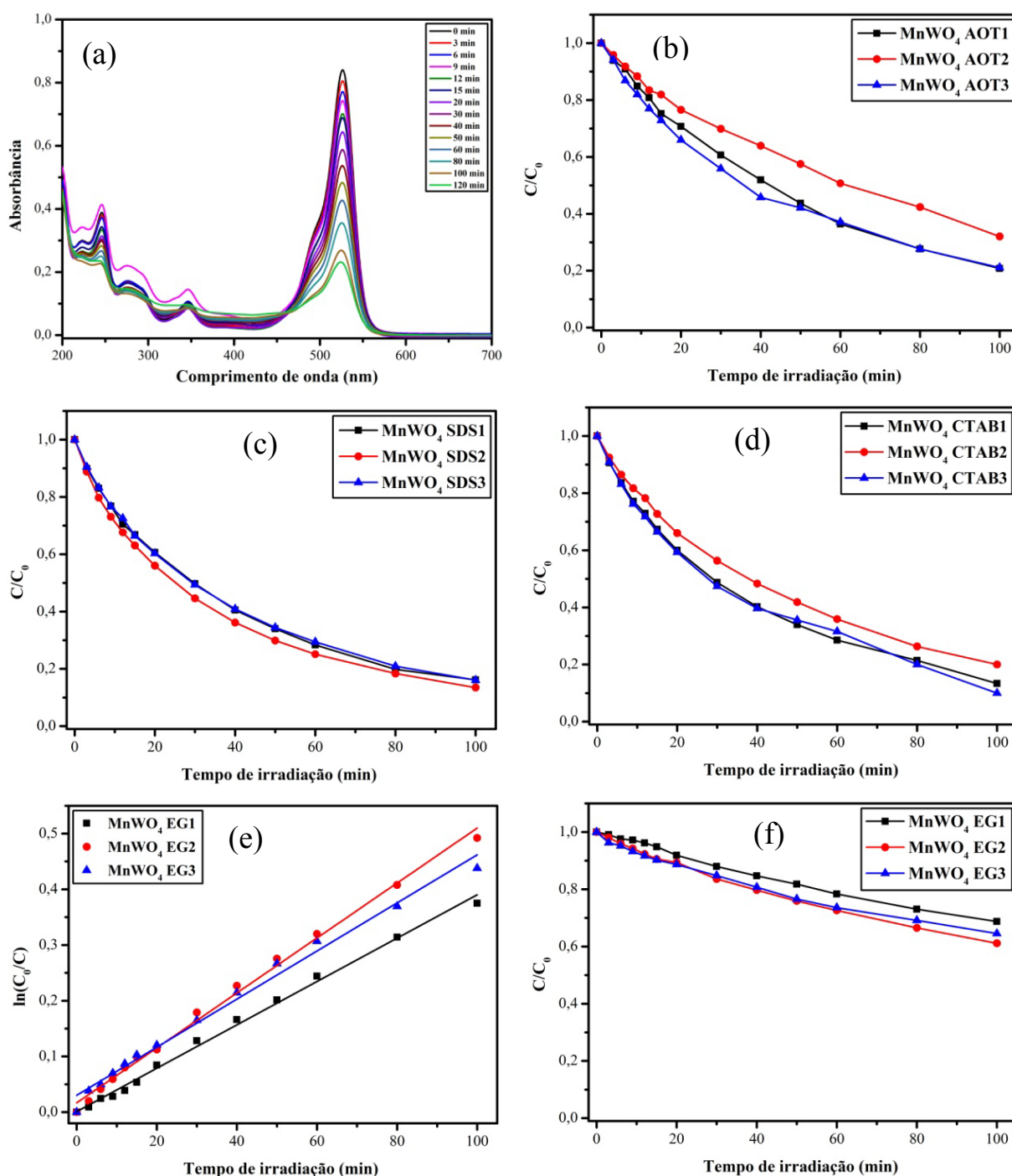


FIGURA 24 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, $1,10^{-5}$ mol/L à 20 °C: a) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de MnWO₄ AOT2. Cinética de degradação de Rh 6G com emprego de: b) série MnWO₄ AOT, c) série MnWO₄ SDS, d) série MnWO₄ CTAB, e e-f) série MnWO₄ EG como catalisador.

As diferentes atividades catalíticas dos compostos de MnWO_4 na degradação de Rh B e Rh 6G podem ser atribuídas ao aumento da densidade dos defeitos, polarizando os clusters que constituem o material. Esses defeitos têm como resultado as mudanças em suas quantidades de sítios ativos na superfície, e também nos valores de “*band gap*”.

TABELA 5 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh 6G com MnWO_4

| Compostos | k | R^2 | $t_{1/2}$ |
|----------------------------|--------------|--------|-----------|
| P25 | 0,0350±0,006 | 0,9952 | |
| MnWO_4 referência | 0,0177±0,005 | 0,9930 | 39,16 |
| MnWO_4 AOT1 | 0,0183±0,003 | 0,9955 | 37,87 |
| MnWO_4 AOT2 | 0,0297±0,007 | 0,9604 | 23,33 |
| MnWO_4 AOT3 | 0,0109±0,004 | 0,9965 | 63,59 |
| MnWO_4 SDS1 | 0,0184±0,01 | 0,9882 | 37,67 |
| MnWO_4 SDS2 | 0,0198±0,005 | 0,9851 | 35,00 |
| MnWO_4 SDS3 | 0,0182±0,008 | 0,9898 | 38,08 |
| MnWO_4 EG1 | 0,0038±0,004 | 0,9953 | 182,40 |
| MnWO_4 EG2 | 0,0049±0,007 | 0,9946 | 141,45 |
| MnWO_4 EG3 | 0,0042±0,003 | 0,9881 | 165,03 |
| MnWO_4 PEG1 | 0,0048±0,006 | 0,9996 | 144,40 |
| MnWO_4 PEG2 | 0,0023±0,008 | 0,9968 | 301,36 |
| MnWO_4 PEG3 | 0,0017±0,005 | 0,9026 | 406,73 |
| MnWO_4 CTAB1 | 0,0193±0,004 | 0,9936 | 35,91 |
| MnWO_4 CTAB2 | 0,0196±0,002 | 0,9564 | 35,36 |
| MnWO_4 CTAB3 | 0,0191±0,007 | 0,9876 | 36,29 |

3.2 Caracterização e propriedades dos compostos de $FeWO_4$

3.2.1 Difração de raios X

Por meio dos difratogramas de raios x ilustrados nas Figuras 25 e 26, foi possível observar que todos os cristais de $FeWO_4$ sintetizados apresentaram boa organização a longa distância. Todos os cristais de $FeWO_4$ apresentaram uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial P2/c, com parâmetro de célula unitária $a = 4,6800 \text{ \AA}$, $b = 5,6975 \text{ \AA}$, $c = 4,9841 \text{ \AA}$ e $\beta = 89,881^\circ$, de acordo com o PDF#46-1446, mostrando que os cristais são monofásicas, não contendo nenhuma outra fase adicional.

Na Figura 25 estão ilustrados os difratogramas dos compostos obtidos com AOT e SDS, ambos sendo surfactantes aniônicos. Nessa figura é possível observar que os difratogramas para a série $FeWO_4$ AOT apresentaram pouca diferença em relação ao difratograma do $FeWO_4$ referência. Porém, o composto $FeWO_4$ AOT1 indicando que possui uma pequena diferença no pico correspondente ao plano (011), indicando que apresenta uma pequena orientação, Figura 25(Ib-d). Já para os compostos da série SDS, seus difratogramas apresentaram uma mudança somente nos picos correspondentes aos planos (011) e (110). Tais picos não seguiram a mesma tendência que o composto $FeWO_4$ Referência. O plano (110) teve uma pequena orientação em relação ao mesmo pico no $FeWO_4$ referência.

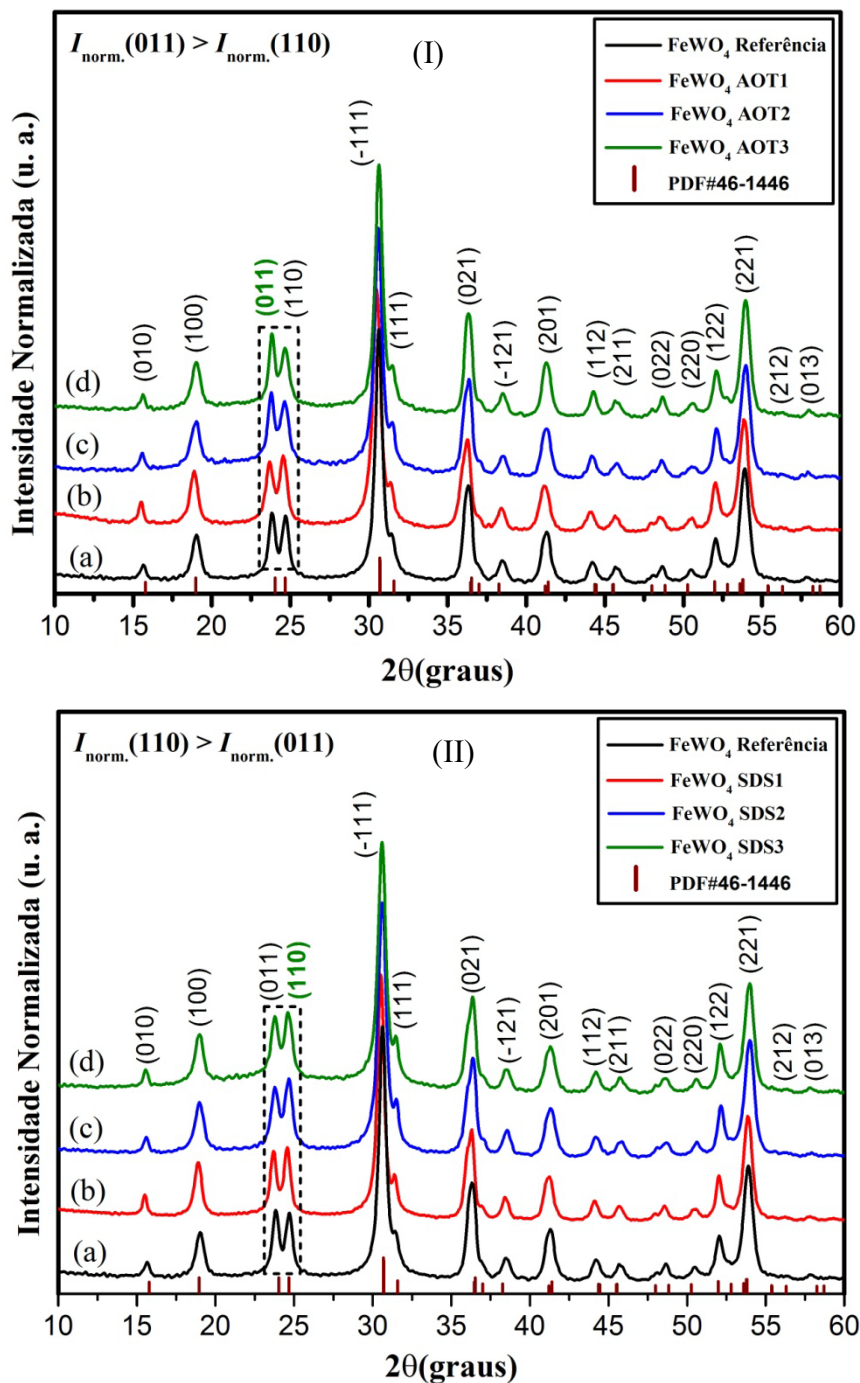


FIGURA 25 - Difratoogramas de nanocristais de FeWO_4 . (I) b) obtidos com AOT1, c) obtido com AOT2, e d) obtido com AOT3. (II) b) obtido com SDS1, c) obtido com SDS2, e d) obtido com SDS3. Todos os difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de FeWO_4 referência.

Os difratogramas para os compostos da série CTAB, com surfactante carregado negativamente, apresentaram um perfil diferente com relação aos difratogramas tanto do FeWO_4 Referência, quanto às séries AOT e SDS. Os difratogramas para todos os compostos da série CTAB apresentaram uma pequena orientação no plano (110), fazendo com que os picos ficassem quase na mesma altura, e que ocorresse uma maior orientação no plano (021), Apêndice 2A.

Na Figura 26 são ilustrados os difratogramas dos compostos da série EG e PEG. Para os difratogramas dos compostos da série FeWO_4 EG, é possível observar que estes apresentam-se mais alargados do que os mesmos picos referentes ao FeWO_4 referência, fato este que pode ser atribuído a uma redução do tamanho da partícula, Figura 26(Ib-d). Além disso, os compostos FeWO_4 EG2 e FeWO_4 EG3 possuem uma orientação no plano (011), Figura 26(Ib, d), o que não acontece com o FeWO_4 EG1. Com relação aos compostos da série FeWO_4 PEG, estes apresentaram uma orientação semelhante aos compostos FeWO_4 EG2 e FeWO_4 EG3, Figura 26(IIb-d), porém com uma orientação mais pronunciada no plano (011), o que sugere que tais compostos possivelmente possuem as mesmas organizações a longa distância.

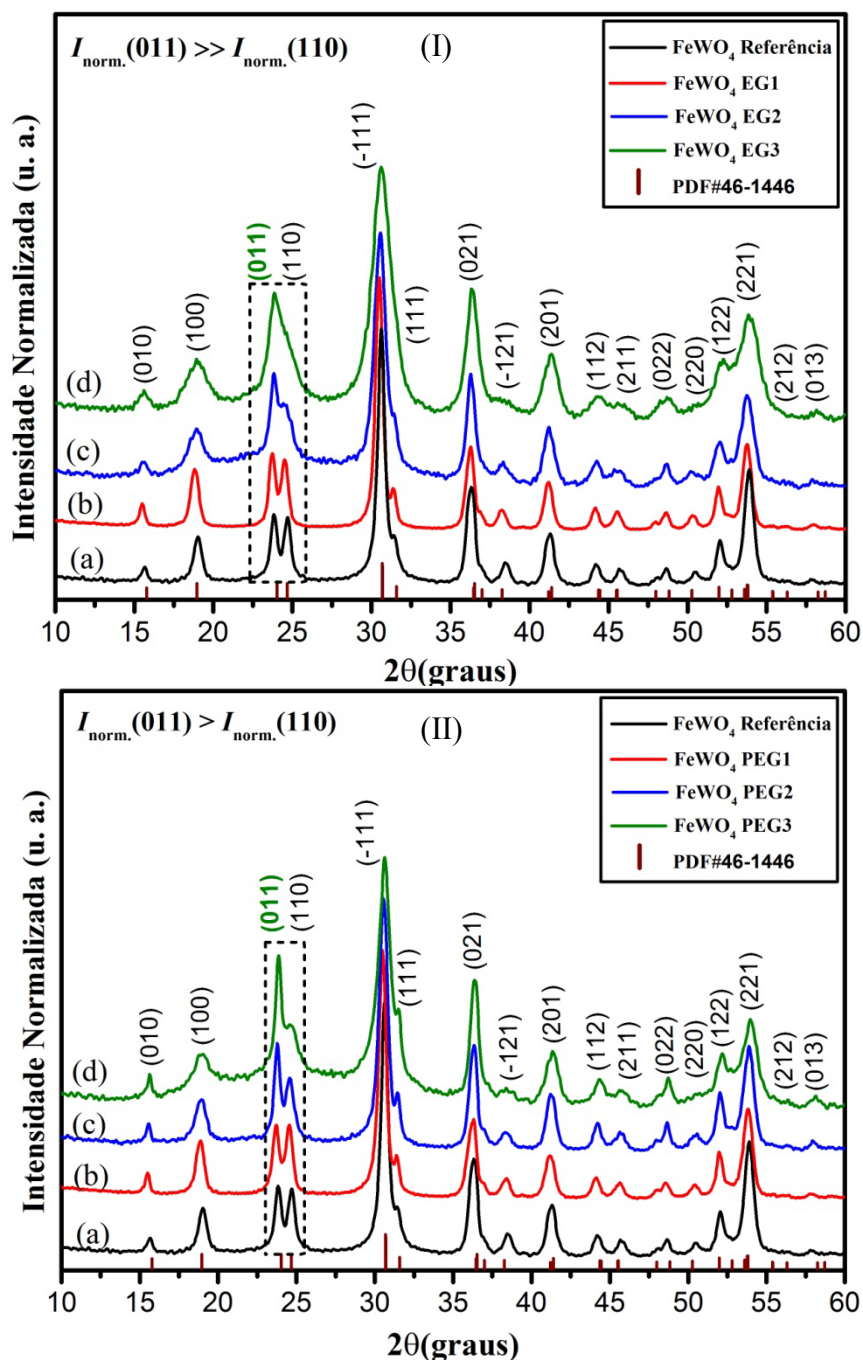


FIGURA 26 - Difratoogramas de nanocristais de FeWO_4 . (I) b) obtido com EG1, c) obtido com EG2, e d) obtido com EG3. (II) b) obtido com PEG1, c) obtido com PEG2, e d) obtido com PEG3. Para todos difratogramas referentes ao termo “(a)”, se tratam de FeWO_4 referência.

De acordo com os dados obtidos pelo refinamento Rietveld (Tabela 6) para o composto FeWO_4 referência, foi possível obter a célula unitária (Figura 27).

É possível observar que para cada átomo de Fe^{2+} existem seis átomos de oxigênio, o que também acontece para o W^{6+} , e com isso se apresentando uma geometria octaédrica distorcida nas redes de clusters conectados. Foi também observado que a célula unitária do FeWO_4 referência apresentou uma redução dos parâmetros de rede e no volume de célula, algo próximo de 5,7 % em comparação com o unitário do composto MnWO_4 referência, o que pode ser justificado pela densidade eletrônica de Fe(II) ser menor que do Mn(II) .

TABELA 6 - Resultados de Refinamento Rietveld de FeWO_4 referência

| Átomos ^a | Wyckoff | Site | x | y | z |
|---------------------|---------|------|--------|--------|--------|
| Fe | 2f | 2 | 0,5 | 0,6674 | 0,25 |
| W | 2e | 2 | 0 | 0,1746 | 0,25 |
| O1 | 4g | 1 | 0,2260 | 0,1148 | 0,5542 |
| O2 | 4g | 1 | 0,2618 | 0,3715 | 0,1068 |

^a FeWO_4 referência, $P2_1(13)$ – monoclinico, $a = 4,693 \text{ \AA}$, $b = 5,695 \text{ \AA}$, $c = 4,979 \text{ \AA}$; $V = 133,08 \text{ \AA}^3$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 89,95^\circ$; $R_{\text{wp}} = 4,81\%$; $R_{\text{bragg}} = 1,47\%$, $\chi^2 = 4,14$ e $S = 2,034$.

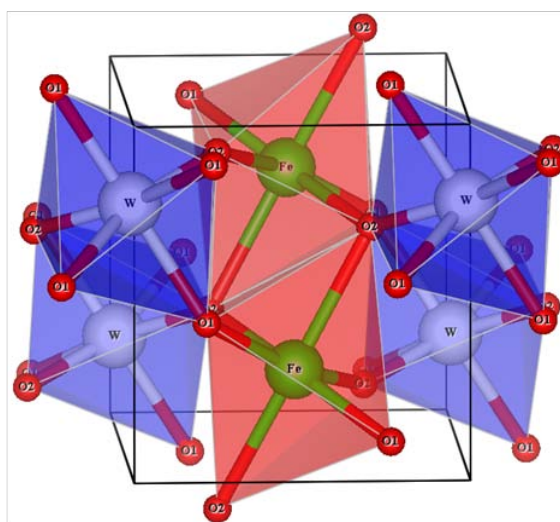


FIGURA 27 - Esquema de representação de uma célula unitária monoclinica de FeWO_4 ilustrando as distorções nos clusters octaédricos de FeO_6 e WO_6 .⁷⁴

3.2.2 *Investigação da morfologia*

Ao contrário dos compostos de MnWO_4 , nos compostos de FeWO_4 praticamente não há muita mudança de morfologia. Isso pode ser justificado pelo fato de que os surfactantes usados nas sínteses são conhecidos como bases duras de Pearson,²²⁹ enquanto que o metal Fe^{2+} possui um leve caráter de ácido mole de Pearson. Como consequência, a interação com os íons de Fe^{2+} faz-se bem menor em relação aos íons de Mn^{2+} , que são considerados como ácidos duros.⁴⁷ Dessa forma, a morfologia praticamente se mantém, ocorrendo somente um aumento no grau de cristalinidade e a diminuição de tamanho da partícula para alguns compostos.

No canto superior e inferior da Figura 28(b, d, f) apresentam-se os padrões de difração de elétrons da área selecionada em formatos de anéis, que são característicos para todos os compostos de FeWO_4 , indicando um caráter policristalino, pois o crescimento dos nanocristais de FeWO_4 ocorre por meio de diversos planos e, desta forma, não tendo um plano preferencial.

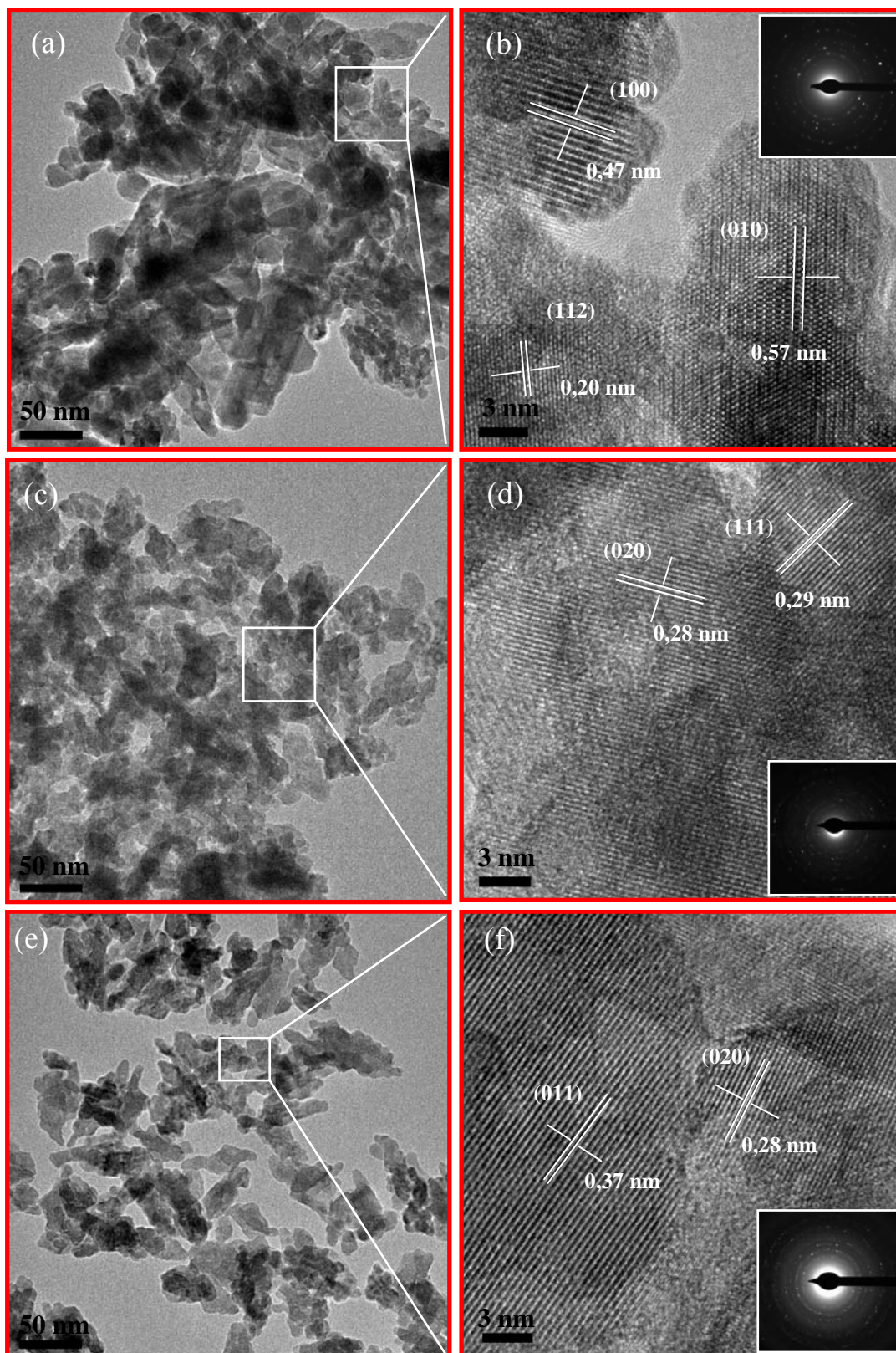


FIGURA 28 - Imagens de baixa magnificação e alta resolução de microscopia transmissão eletrônica de: (a, b) FeWO_4 referência, (c, d) FeWO_4 AOT1, e (e, f) FeWO_4 SDS1.

A Figura 28(a-f) ilustra as imagens de microscopia de baixa resolução, alta resolução e padrões de difração de elétrons da área selecionada de (DEAS) para nanocristais de FeWO_4 , obtidos sem e com o uso de surfactantes. Essas imagens revelam uma morfologia tipo placa, porém com aglomerações. Os compostos obtidos com AOT1 e SDS1, aparentemente possuem a mesma morfologia do composto referência, porém, no composto obtido com SDS1, o mesmo se apresenta mais disperso e com placas pequenas, mais definidas. Para os compostos obtidos com CTAB, estes, igualmente ao composto referência e ao obtido com AOT, são placas, porém com aglomerações, Figura 29.

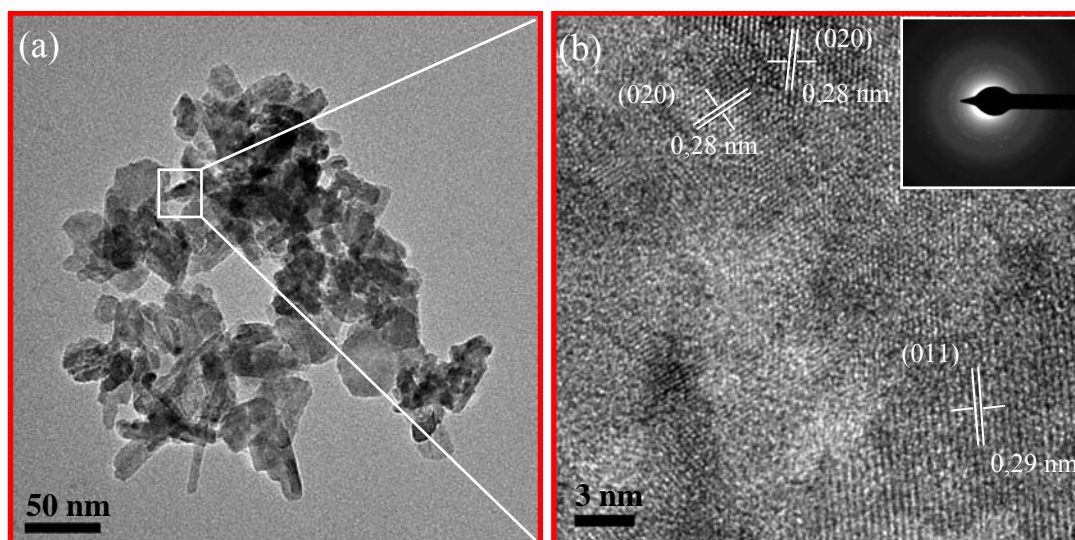


FIGURA 29 - Imagens de microscopia transmissão eletrônica. a) baixa magnificação de FeWO_4 CTAB1, e b) alta resolução de FeWO_4 CTAB1.

Na Figura 30(a, c), apresentam-se as imagens dos compostos obtidos com etilenoglicol e polietilenoglicol. Nessas imagens, é possível observar que a morfologia é mais definida do que as demais anteriormente descritas, para os compostos de FeWO_4 , pois, as placas estão mais dispersas, e os tamanhos variam de 20 a 40 nm.

Ainda na Figura 30(b, d) é observado que pequenas partículas adjacentes estão se organizando por orientação “attachment”, para que sejam formadas placas maiores. Estas não possuem uma orientação preferencial, assim como as morfologias descritas anteriormente, pois os difratogramas de spots (canto inferior), Figura 30(b, d) destes compostos, assim como os de mais, revelam o perfil de uma amostra policristalina.

Embora os difratogramas de raios X tenham revelado uma orientação preferencial para a maior parte dos compostos e séries AOT, EG e PEG, (item 3.2.1) e, além disso, mostrado em algumas imagens de microscopia de alta resolução o plano (011), correspondente a distância interplanar de 0,37 nm, existem somente algumas frações de partículas com orientação no plano (011), pois nas mesmas imagens demonstra-se que partículas em outros planos de crescimento são formadas, Figura 28, 29 e 30, de onde advém o motivo de os difratogramas de spots terem formatos de anéis, indicando o caráter policristalino.

De fato, pode-se sugerir que, independente dos planos formadores de placas, o crescimento se dará preferencialmente ao longo da direção [100] para a formação da morfologia de placas para todos os compostos de FeWO_4 .

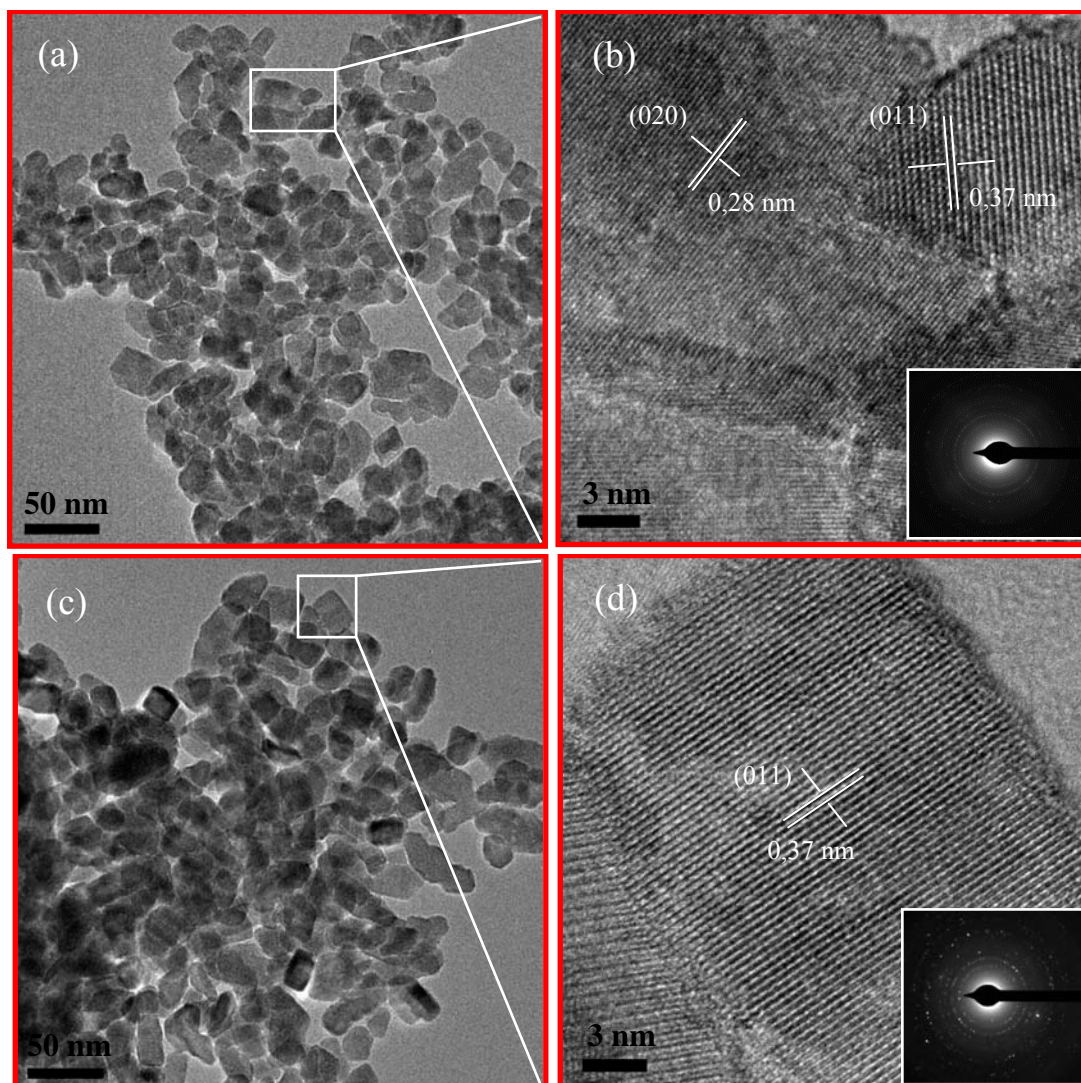


FIGURA 30 - Imagens de baixa magnificação e alta resolução de microscopia transmissão eletrônica de: (a, b) FeWO_4 EG1, e (c, d) FeWO_4 PEG1.

3.2.3 Análises de área superficial específica

Assim como para os compostos de MnWO_4 , os tungstatos de ferro tiveram suas áreas superficiais determinadas, via método Brunauer-Emmetteller (BET),²²² o qual se baseia na adsorção e dissorção de N_2 . Os valores de área superficial para os compostos de FeWO_4 são mostrados na Tabela 7, de modo que esses valores são bastante diferentes. Os valores encontrados mostraram-se expressivamente distintos, valores estes que vão de 10,0 a 16,5 m^2/g para os

compostos de menor área superficial, sendo estes obtidos com CTAB, e de 46,0 a 95,7 m²/g para os compostos de maior área superficial, os quais foram alcançados com surfactante etilenoglicol (EG), sendo que a área superficial para o composto referência (obtido sem emprego de surfactante) foi de 26,9 m²/g. Essa grande diferença de valores de área superficial para os compostos de FeWO₄ sugere que os mesmos possivelmente possuem tamanhos de partículas completamente diferentes, fato este que foi discutido nas imagens de MET-AR.

Os compostos com uma área superficial pequena, possivelmente vêm a possuir partículas numa escala nanométrica bem maior do que os compostos com área superficial grande. De modo geral, observou-se que ao usarmos diferentes surfactantes na síntese de FeWO₄, diferentes áreas superficiais foram obtidas, revelando assim a importância do uso de templates nas sínteses, o que nos possibilita uma possível interpretação com base na área superficial.

TABELA 7 - Valores de área superficial para compostos de FeWO₄, obtidos sobre a ação de diferentes agentes surfactantes

| Composto | Área sup. (m²/g) | Composto | Área sup. (m²/g) |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| FeWO ₄ referência | 26,8 | FeWO ₄ CTAB2 | 16,5 |
| FeWO ₄ AOT1 | 64,6 | FeWO ₄ CTAB3 | 14,2 |
| FeWO ₄ AOT2 | 61,9 | FeWO ₄ EG1 | 45,9 |
| FeWO ₄ AOT3 | 56,9 | FeWO ₄ EG2 | 72,3 |
| FeWO ₄ SDS1 | 65,2 | FeWO ₄ EG3 | 95,7 |
| FeWO ₄ SDS2 | 70,2 | FeWO ₄ PEG1 | 42,1 |
| FeWO ₄ SDS3 | 66,5 | FeWO ₄ PEG2 | 60,2 |
| FeWO ₄ CTAB1 | 10,0 | FeWO ₄ PEG3 | 80,7 |

3.2.4 Propriedades ópticas

O cálculo para a estrutura eletrônica destinado ao FeWO_4 foi descrito por Rajagopal e colaboradores²⁰⁴ em que retratam a contribuição dos orbitais para a banda de valência e de condução. Em seus cálculos, a banda de valência é composta basicamente por estados excitados $2p$ O, enquanto que a banda de condução é composta em sua maior parte por estados excitados $5d$ W. Além disso, em seus cálculos de estrutura de banda, foi calculado o valor de *band gap*, que foi obtido a 1,78 eV.²⁰⁴

Os valores de “*band gap*” foram calculados levando em consideração uma transição permitida do tipo indireta, tendo n igual a 2.^{204, 230} Portanto, foram estimados os valores de “*band gap*” por meio de medidas de reflectância difusa, valendo-se da função de Kubleka-Munk ($F(R_\infty)$) e da extrapolação de Tauc,^{35, 36} descrita no item 1.1.

Os valores de “*band gap*” encontrados para os compostos de FeWO_4 , tiveram uma variação de 1,60 a 2,18 eV [Figura 31(a-f)], valores estes que estão um pouco abaixo dos valores encontrados nas literaturas.^{17, 20, 204, 209, 228, 231} Tais valores estão condizentes com a literatura, pois S. Rajagopal e colaboradores demonstrou em seu trabalho a contribuição de cada orbital para a banda de valência/condução. Além do mais, esses cálculos mostraram que os orbitais $3d$ do Fe e $5d$ do W possuem uma pequena participação na banda de valência²⁰⁴ o que também foi observado para o ZnWO_4 .²³¹

Mediante tais considerações, observa-se também que os clusters de tungstênio e de ferro podem conter certa densidade de defeitos. Esses defeitos podem acarretar no aumento de ligações químicas W-O ou Fe-O, ou na torção dos clusters de $[\text{WO}_6]$ ou $[\text{FeO}_6]$, criando novos níveis na região proibida do “*band gap*” e o diminuindo, os valores de “*band gap*” encontrados com compostos obtidos com diferentes surfactantes são bem menores do que para os compostos de FeWO_4 .

Deste modo, pode-se afirmar que as diferentes conexões entre os clusters ordenados e desordenados, assim como os diferentes tipos de interações entre esses orbitais na construção da banda de valência/condução, são os responsáveis por diferentes valores de “*band gap*”, uma vez que comparadas essas diferentes interações, criam-se novos subníveis de energia, obtendo como resultado, muitas vezes, valores de “*band gap*” menores.

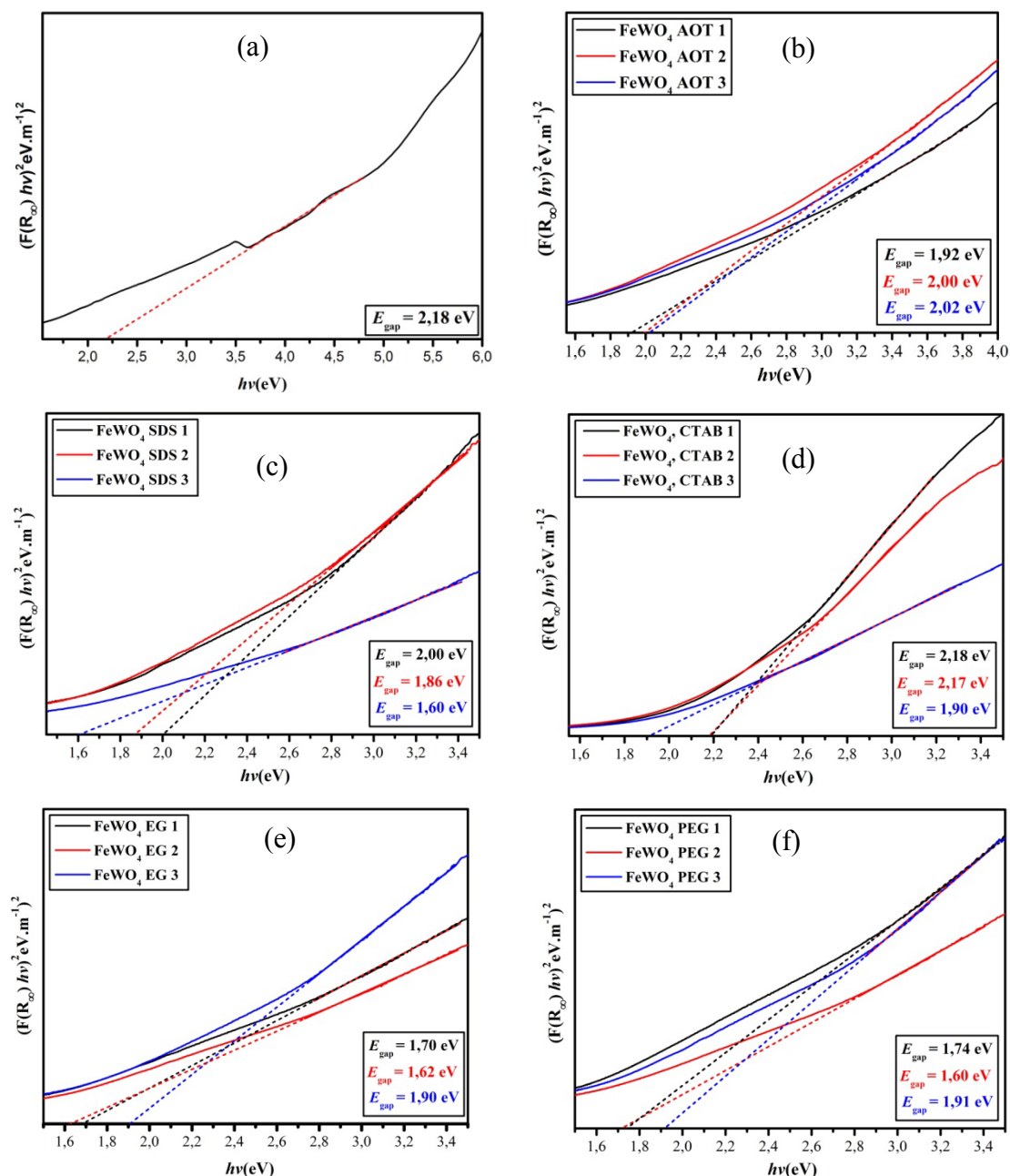


FIGURA 31 - Espectro de refletância difusa de nanocristais de FeWO_4 : a) FeWO_4 referência; b) série FeWO_4 AOT; c) série FeWO_4 SDS; d) série de FeWO_4 AOT; e) série FeWO_4 CTAB; f) série FeWO_4 EG; g) série FeWO_4 PEG.

3.2.5 Fotoluminescência

Os compostos de FeWO_4 sintetizados, em sua maior parte, mostraram ter pouca fotoluminescência. Considerando como referência o composto obtido sem o

emprego de surfactante (FeWO_4 referência), este apresenta uma fotoluminescência (FL) de pouca intensidade.

A maioria dos compostos obtidos com o emprego de surfactantes mostrou uma FL maior do que a do composto referência, Figuras 32(b-f). Essas figuras mostraram que os compostos obtidos com CTAB (FeWO_4 CTAB 2) e PE G (FeWO_4 PEG 2) foram os que apresentaram as melhores intensidades de FL. Um fator a ser observado em tais FLs, é o de que ambos foram obtidos com concentração $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ de surfactantes, o que se repete para os demais, sugerindo que no momento da nucleação, a concentração do surfactante influencia no processo de cristalização, pois as cargas geradas na superfície resultam em diferentes defeitos. Uma vez formados os defeitos, as transferências eletrônicas se comportaram de maneiras diferentes, obtendo como resultado fotoluminescências de diferentes intensidades. Portanto, de acordo com a fotoluminescência apresentada pelos compostos de FeWO_4 , é possível sugerir que os compostos obtidos com concentração $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram uma fotoluminescência melhor, conferindo destaque ao composto de FeWO_4 CTAB2 (Figura 32d), o qual possui maior FL e, desta forma, mostrando que por intermédio dos surfactantes (moléculas orgânicas) é possível mudar uma propriedade de um material.

Em relação às diferentes intensidades de fotoluminescência dos compostos de FeWO_4 , atribuiu-se tal fato aos diferentes tipos de defeitos criados e às interações entre clusters $[\text{WO}_6]^x_o-[\text{WO}_6]^x_d$ e/ou $[\text{MnO}_6]^x_o-[\text{MnO}_6]^x_d$ (*o*, ordenado; *d*, distorcido) na rede cristalina, pois o FeWO_4 possui o mesmo tipo de estrutura do MnWO_4 , wolframita.

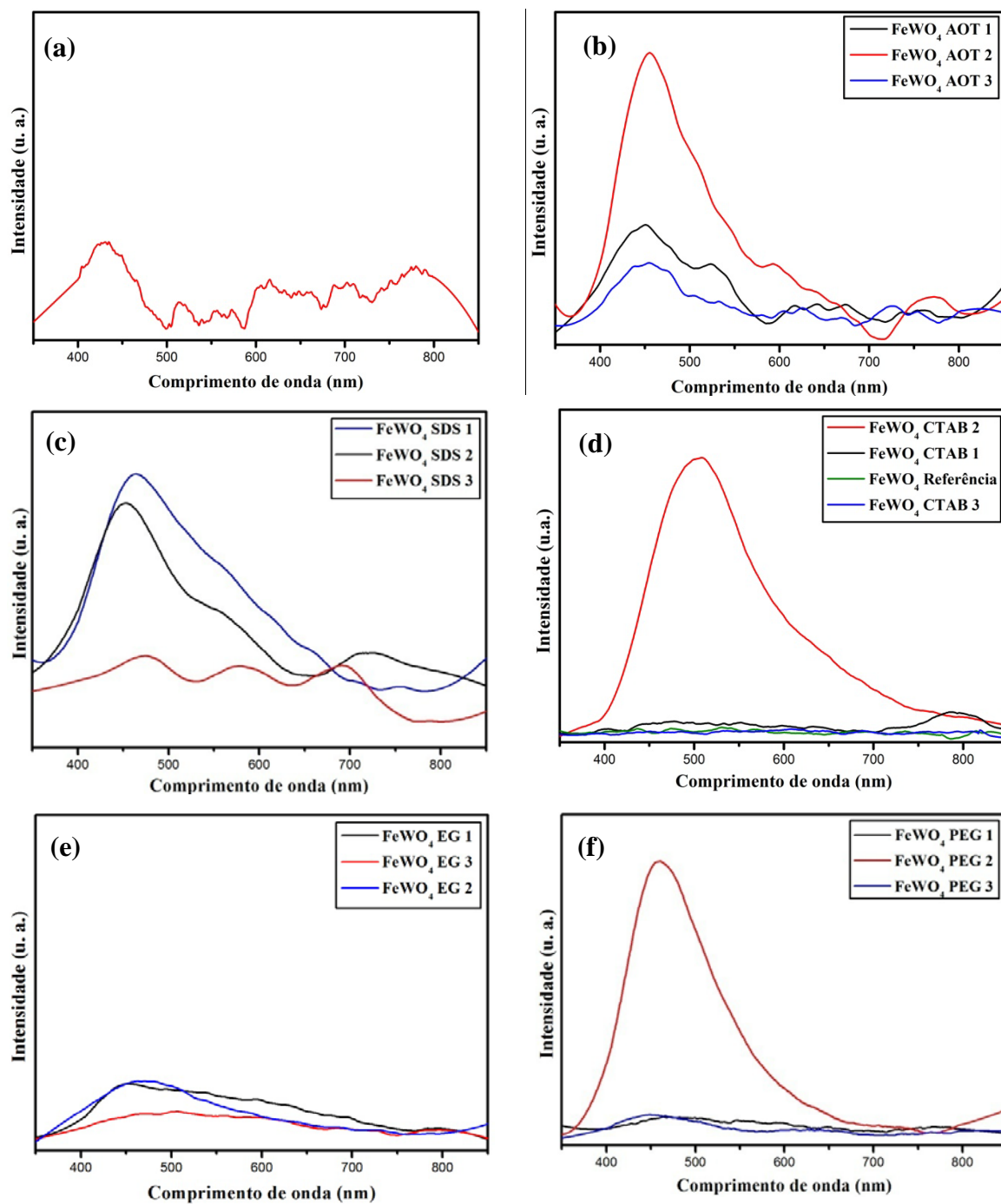


FIGURA 32 - Fotoluminescência de nanocristais de FeWO₄: FeWO₄ referência, b) série FeWO₄ AOT, c) série FeWO₄ SDS, d) série FeWO₄ AOT, (e) série FeWO₄ CTAB, (f) série FeWO₄, EG, (g) série FeWO₄ PEG.

3.2.6 Fotocatálise

Os dados da cinética da degradação dos corantes Rh B e Rh 6G, usando FeWO_4 como catalisador, foram levantados considerando uma cinética de primeira ordem, como realizado para a degradação dos compostos de MnWO_4 no item 3.1.7. Os dados cinéticos para as fotocatalise usando os compostos FeWO_4 são melhor ilustrados na Tabela 8, Tabela 9 e Apêndice 5-8D.

Na Figura 33a é ilustrado o espectro de absorção do corante Rh B. Nessa figura é possível observar a redução do pico de maior intensidade, assim como os demais durante os 120 min de exposição sob a luz UV. A Figura 32b ilustra a curva de decaimento em função do tempo para degradação de Rh B quando empregado FeWO_4 como catalisador. Nela é possível observar que o corante Rh B foi quase totalmente degradado em 100 min. Embora o composto referência de FeWO_4 tenha mostrado uma boa atividade catalítica, este teve uma cinética mais lenta que o P25 com um valor de k igual a $0,0370 \text{ min}^{-1}$, o qual é menor que a constante cinética de degradação quando usado P25 como catalisador (Tabela 8).

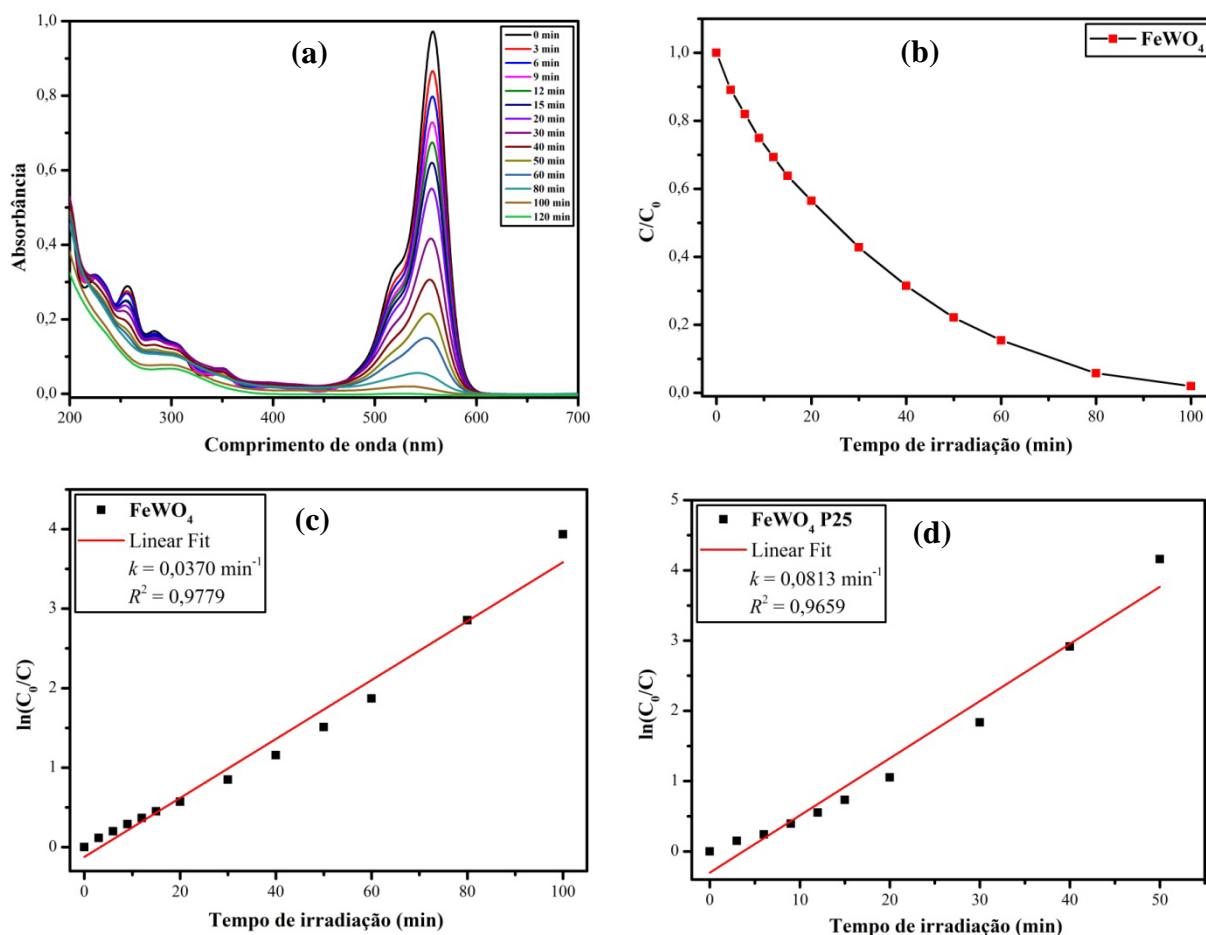


FIGURA 33 - (a) Diminuição do espectro de absorção do corante Rh B em função do tempo com emprego de $FeWO_4$ como catalisador, (b) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de $FeWO_4$ como catalisador, (c) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de $FeWO_4$ como catalisador, e (d) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de P25 como catalisador.

Quando é feita a fotodegradação do corante Rh B com os compostos obtidos com o surfactante, estes mostraram diferentes valores de k (Tabela 8). A Figura 34 mostra a fotodegradação do corante Rh B com os compostos de $FeWO_4$ obtidos com AOT, EG e PEG. A Figura 34(c-d) revela que todos os compostos de $FeWO_4$ AOT tiveram um comportamento catalítico semelhante, ou seja, em 100 min de exposição à luz UV, todo o corante foi degradado. Quando empregados os

compostos de FeWO₄ EG e FeWO₄ PEG, [Figura 34(c-f)], estes tiveram uma performance melhor, pois em 80 min, quase todo o corante foi degradado. Já os compostos obtidos com CTAB tiveram uma performance catalítica muito baixa, o que é refletido em seus valores de k , demonstrados na Tabela 8.

TABELA 8 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh B com FeWO₄

| Compostos | k | R^2 | $t_{1/2}$ |
|------------------------------|--------------|--------|-----------|
| FeWO ₄ referência | 0,0370±0,005 | 0,9779 | 18,73 |
| FeWO ₄ AOT1 | 0,0373±0,008 | 0,9823 | 18,58 |
| FeWO ₄ AOT2 | 0,0382±0,002 | 0,9833 | 18,14 |
| FeWO ₄ AOT3 | 0,0378±0,003 | 0,9799 | 18,33 |
| FeWO ₄ SDS1 | 0,0290±0,006 | 0,9986 | 23,90 |
| FeWO ₄ SDS2 | 0,0443±0,004 | 0,9790 | 15,64 |
| FeWO ₄ SDS3 | 0,0289±0,005 | 0,9978 | 23,98 |
| FeWO ₄ EG1 | 0,0631±0,004 | 0,9218 | 10,98 |
| FeWO ₄ EG2 | 0,0444±0,001 | 0,9695 | 15,61 |
| FeWO ₄ EG3 | 0,0447±0,05 | 0,9886 | 15,50 |
| FeWO ₄ PEG1 | 0,0408±0,007 | 0,9778 | 16,98 |
| FeWO ₄ PEG2 | 0,0528±0,003 | 0,9713 | 13,12 |
| FeWO ₄ PEG3 | 0,0369±0,008 | 0,9878 | 18,78 |
| FeWO ₄ CTAB1 | 0,0201±0,004 | 0,9946 | 34,48 |
| FeWO ₄ CTAB2 | 0,0190±0,005 | 0,9755 | 36,48 |
| FeWO ₄ CTAB3 | 0,0192±0,006 | 0,9148 | 36,10 |

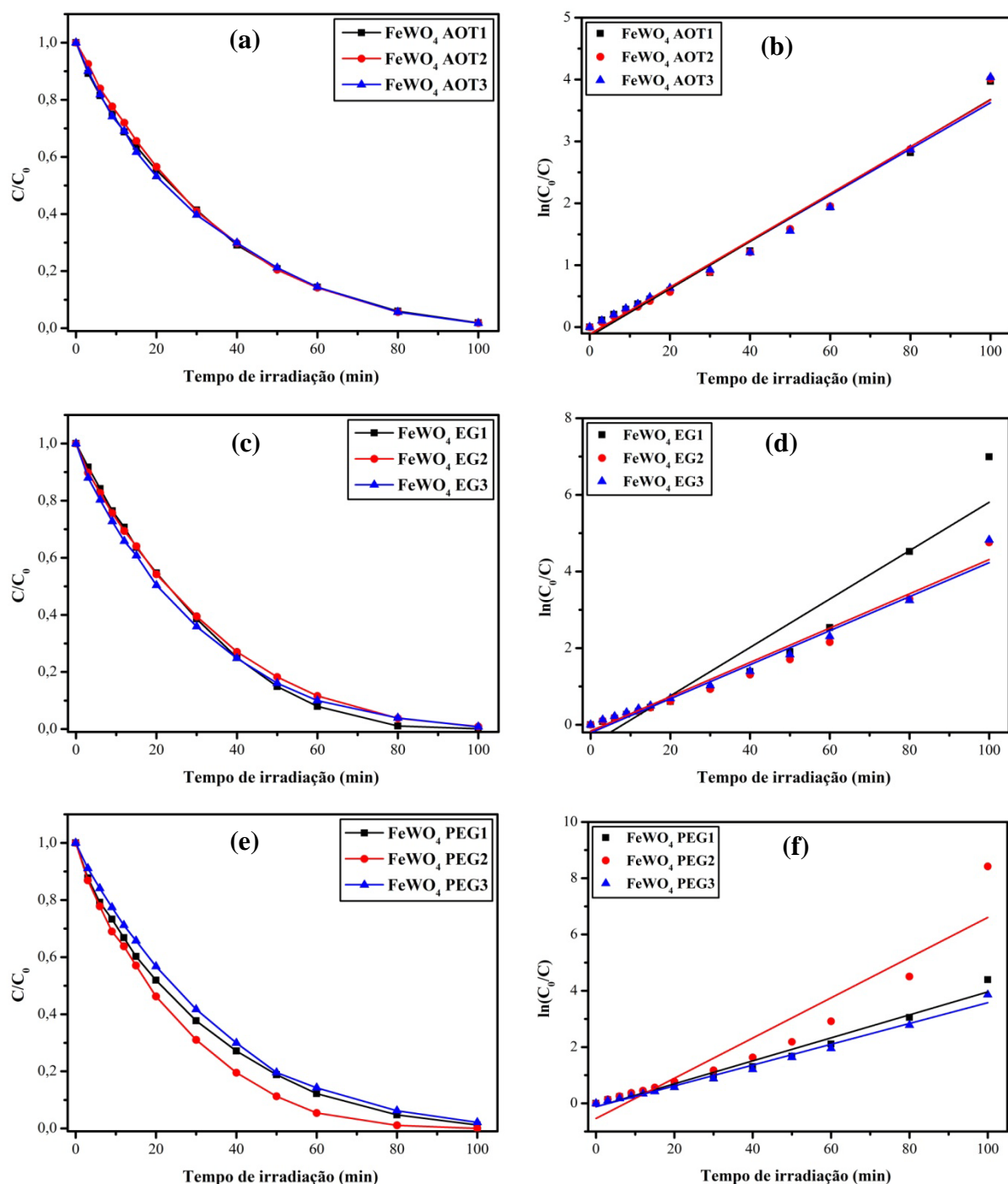


FIGURA 34 - (a) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO₄ AOT como catalisador, (b) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego de FeWO₄ AOT como catalisador, (c) curva de decaimento da degradação do corante Rh B em função do tempo com emprego de FeWO₄ EG como catalisador, (d) cinética de primeira ordem da degradação do corante Rh B com emprego FeWO₄ EG como catalisador.

A Figura 35 mostra a descoloração de solução do corante Rh 6G. Já a Figura 36 é mostrada a relação entre (C/C_0) e o tempo de irradiação para a degradação de Rh 6G por FeWO_4 , FeWO_4 EG3 e TiO_2 (degusa-P25). A constante de velocidade k foi determinada a partir da inclinação da reta, posicionado a relação linear do logaritmo natural versus o tempo correspondente de irradiação, Figura 35c.

Para a fotodegradação da Rh 6G pelo FeWO_4 EG3, a constante de velocidade apresentou um valor de $0,064 \text{ min}^{-1}$, (Figura 36a \blacklozenge), sendo este duas vezes mais rápido do que o valor encontrado para a fotodegradação com os compostos FeWO_4 ($0,029 \text{ min}^{-1}$), valor que, por sua vez, também é superior à constante de velocidade para a degradação feita com o TiO_2 (Degusa-P25), em que se obteve o valor de $0,035 \text{ min}^{-1}$.

A Figura 36b ilustra a redução do pico de maior intensidade do corante Rh 6G em vários tempos de radiação, durante a sua degradação com o emprego do catalisador FeWO_4 . É possível observar que a degradação do corante é completa em aproximadamente 140 min. Quando a degradação é feita por meio de FeWO_4 EG3 (Figura 36d \blacklozenge), a degradação completa ocorre em menor tempo, ou seja, 80 min.



FIGURA 35 - Descoloração do Rh 6G durante a degradação com FeWO_4 EG3.

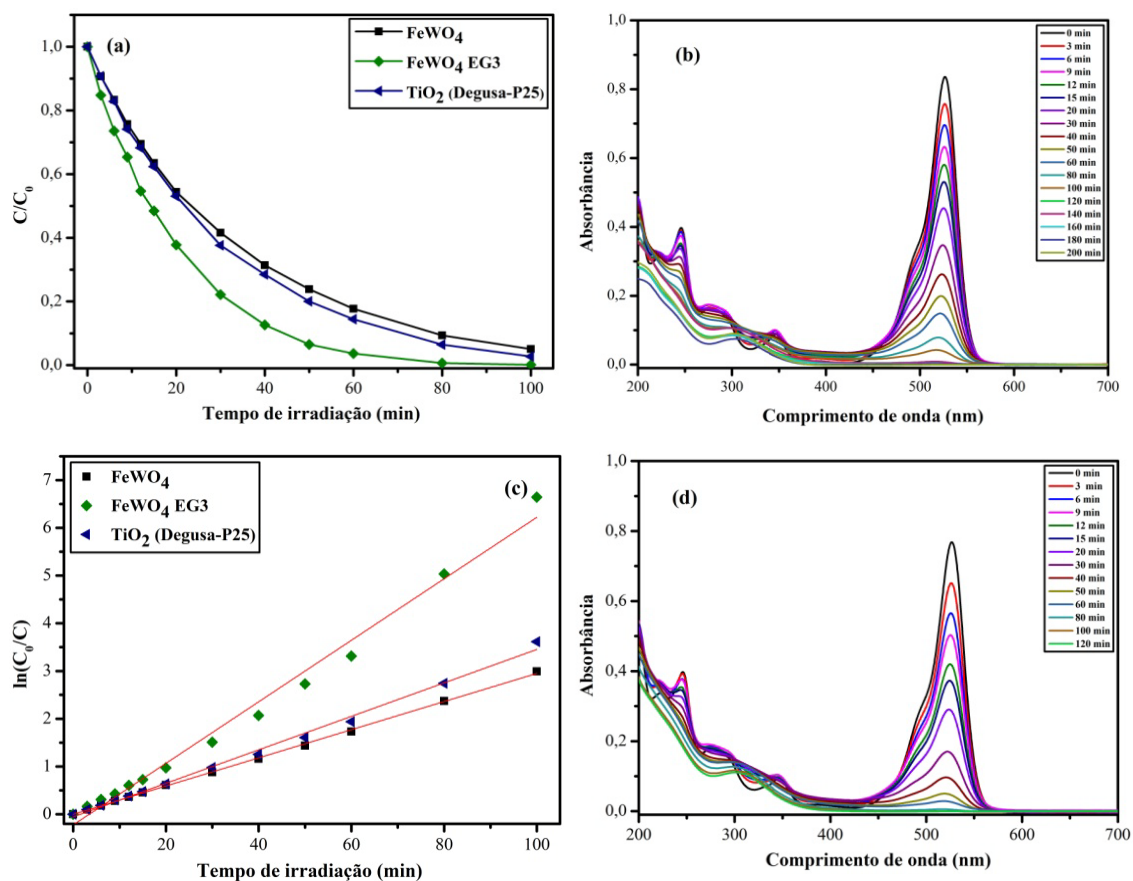


FIGURA 36 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G $1,10^{-5}$ mol/L com FeWO_4 (15 mg) à 20 °C, pH 4: a) redução da concentração de Rh 6G em função do tempo; b, d) redução da intensidade do espectro de absorção durante a degradação de Rh 6G com FeWO_4 (referência e EG3) e c) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO_4 , FeWO_4 EG3 e TiO_2 .

A cinética de degradação dos compostos de FeWO_4 obtidos com AOT e CTAB, (Figura 37) foram os que apresentaram a cinética de degradação mais lenta, em que os valores referentes a k se encontram na Tabela 9.

TABELA 9 - Valores cinéticos de fotocatalise de Rh 6G com FeWO₄

| Compostos | k | R^2 | $t_{1/2}$ |
|-------------------------|--------------|--------|-----------|
| FeWO ₄ ref. | 0,0294±0,003 | 0,9993 | 23,57 |
| FeWO ₄ AOT1 | 0,0220±0,007 | 0,9989 | 31,50 |
| FeWO ₄ AOT2 | 0,0208±0,002 | 0,9981 | 33,31 |
| FeWO ₄ AOT3 | 0,0223±0,008 | 0,9989 | 31,07 |
| FeWO ₄ SDS1 | 0,0306±0,004 | 0,9995 | 22,64 |
| FeWO ₄ SDS2 | 0,0420±0,001 | 0,9921 | 16,50 |
| FeWO ₄ SDS3 | 0,0241±0,003 | 0,9962 | 28,75 |
| FeWO ₄ EG1 | 0,0458±0,005 | 0,9858 | 15,13 |
| FeWO ₄ EG2 | 0,0445±0,002 | 0,9875 | 15,57 |
| FeWO ₄ EG3 | 0,0644±0,004 | 0,9866 | 10,76 |
| FeWO ₄ PEG1 | 0,0316±0,006 | 0,9989 | 21,93 |
| FeWO ₄ PEG2 | 0,0295±0,002 | 0,9993 | 23,49 |
| FeWO ₄ PEG3 | 0,0318±0,008 | 0,9977 | 21,79 |
| FeWO ₄ CTAB1 | 0,0204±0,003 | 0,9998 | 33,97 |
| FeWO ₄ CTAB2 | 0,0204±0,005 | 0,9789 | 33,97 |
| FeWO ₄ CTAB3 | 0,0271±0,002 | 0,9908 | 25,57 |

Para a degradação dos compostos de FeWO₄, obtidos com CTAB, estes, além de mostrarem um baixo valor de k , foi também observado um pequeno deslocamento das bandas de absorção de maior intensidade (545 nm), para valores de maior energia, como representado na Figura 37c, fato este que é atribuído à retirada das etilas nos grupos amins da estrutura do corante, no momento da degradação. Assim, a molécula do corante fica com uma densidade eletrônica menor, dificultando a transição da mesma e, desta forma, fazendo com que mais energia seja necessária para que a transição ocorra e, com isso justificando o seu

deslocamento para a zona de maior energia, que também foi descrito na literatura.

142, 167, 168, 232

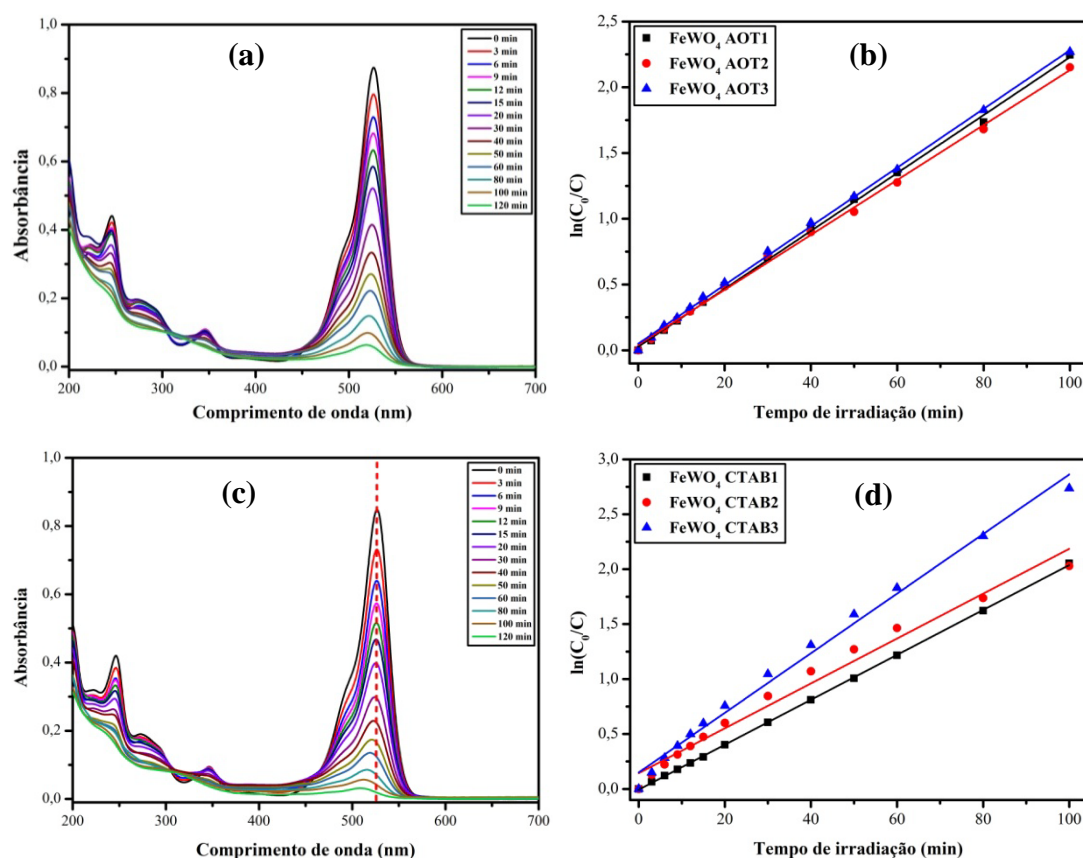


FIGURA 37 - Perfis de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, $1,10^{-5}$ mol/L à 20 °C: (a, c) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de FeWO₄ AOT2 e FeWO₄ CTAB3; (c, d) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO₄ AOT2 e FeWO₄ CTAB3.

Os compostos de FeWO₄, obtidos com PEG 200, não tiveram uma boa atividade fotocatalítica na degradação do Rh 6G, pois estes apresentaram valores de k próximos do composto referência ($0,029 \text{ min}^{-1}$), degradando algo próximo de 90% do corante em 100 min, (Apêndice 7 e 8D). Os compostos obtidos com SDS, com exceção do FeWO₄ SDS3, também tiveram uma boa atividade catalítica. Assim, fazendo uma comparação da cinética de degradação com todos os

compostos de FeWO_4 obtidos com moléculas orgânicas, somente a série de compostos obtidos com etileno glicol conseguiu uma atividade catalítica melhor que a do composto referência e, até mesmo com o referência comercial (TiO_2 , degusa-P25), que possivelmente pode ser, em parte, atribuído a sua maior quantidade de sítios ativos na superfície.

Aqui vale resaltar que embora o composto FeWO_4 EG3 com maior área superficial específica tenha tido uma maior fotodegradação, isso não implica que área superficial específica possa ser um bom parâmetro a ser seguido, pois, o aumento da fotocatalise não é acompanhado pelo aumento da cinética de degradação. Por exemplo, os compostos da série FeWO_4 AOT possuem valores de área superficial específica quatro vezes maiores do que os valores de área superficial específica para os compostos da série FeWO_4 CTAB, porém suas cinéticas de degradação são aproximadamente iguais. Assim, o mais importante na fotodegradação dos corantes por meio dos compostos obtidos neste trabalho possivelmente seja a quantidade de sítios ativo na superfície do óxido, lugar onde são gerados substância oxidantes, e não a área superficial específica.

3.3 Influência do pH na cinética de degradação

O pH é um importante parâmetro para o processo fotocatalítico, pois sua influência, juntamente à carga na superfície dos semicondutores, afeta a transferência eletrônica interfacial e, portanto, o processo redox. Um pH auxilia em uma melhor adsorção de oxigênio, podendo ainda contribuir para a formação de agentes oxidantes ($^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot -}$ e OH^{\cdot}).^{92, 146, 233, 234}

A Figura 38(a-b ■, ●, ▲) ilustra a eficiência na degradação do Rh 6G por FeWO_4 , em função do pH. O efeito do pH na degradação Rh 6G pelos catalisadores FeWO_4 foi avaliado em diferentes pHs. Nessa Figura, foi possível observar que a fotodegradação do Rh 6G, com o emprego de FeWO_4 como

catalisador, foi melhor em pH 4 (ácido) do que em pH 8 (alcalino). Em 100 min de irradiação é possível degradar aproximadamente 95% da Rh 6G. Por se tratar de uma melhor eficiência em pH 4, concluímos que a fotodegradação do corante Rh 6G é dependente da quantidade de oxigênio adsorvido na superfície do catalisador que se transforma no radical peróxido (HO_2^*).

Para um melhor entendimento dos possíveis agentes oxidantes envolvidos na fotodegradação do corante Rh 6G, por intermédio de FeWO_4 foi utilizado o álcool *iso*-propílico (*i*-PrOH) como sequestrador de radical hidroxila (OH^*).^{93, 233-237}

A Figura 38(c-d ▼) ilustra a fotodegradação de Rh 6G usando FeWO_4 como catalisador e a adição de 30 mM de *i*-PrOH durante 100 min de catálise em pH 4. Nessa figura, foi observado que o agente oxidante OH^* está envolvido na degradação do corante, pois quando se usa o *i*-PrOH, a redução na cinética é bem pronunciada, sugerindo que possivelmente este é o agente oxidante envolvido na degradação, cujo potencial é alto o suficiente para oxidar moléculas orgânicas.

Assim, esses resultados são coerentes com as observação feitas na fotodegradação, pois, ao longo de 120 min de catálise, todo o corante é degradado. No entanto, ocorre o surgimento de uma nova banda em 300 nm, e outra próxima de 230 nm. Essas bandas são indicativos de subprodutos formados no processo de degradação da Rh 6G. Isso sugeriu que outros radicais de menor caráter oxidativo estão envolvidos na fotodegradação do corante, não tendo desta forma como produto final somente o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O).

Para melhor se evidenciar o que ocorre com as fotocatálises, foi feita uma análise da quantidade de carbono dissolvido total (COT) no material proveniente da degradação do corante para o composto FeWO_4 EG3. Os valores de carbono dissolvido total foram feitos analisando o carbono na forma de CO_2 . Os resultados mostram que a concentração de CO_2 foi de 2,5 mg.L^{-1} para 142 mg.L^{-1} , ao longo de 120 min, assim evidenciando a mineralização parcial do corante.

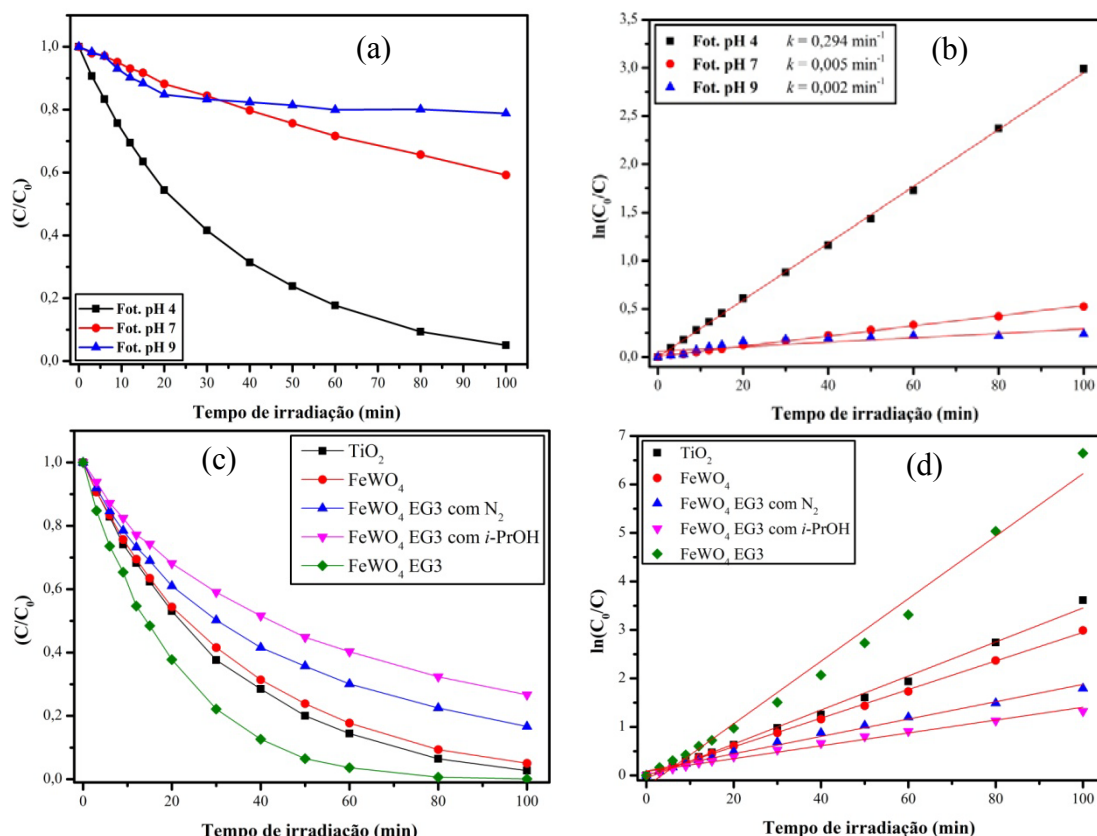


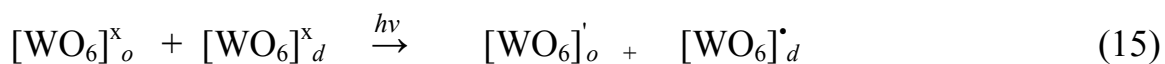
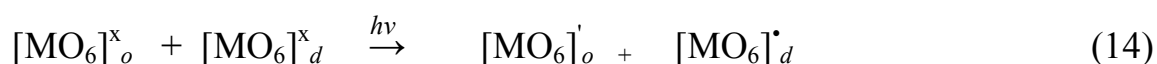
FIGURA 38 - Perfis de cinética de degradação do corante Rh 6G via processos oxidativos avançados Rh 6G, $1,10^{-5}$ mol/L à 20 °C: a) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de FeWO₄, em diferentes pHs e com sequestradores radical hidroxila; b) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de FeWO₄ como catalisador em diferentes pHs. c) redução da concentração de Rh 6G com o tempo com emprego de TiO₂, FeWO₄, FeWO₄ EG3 com N₂, FeWO₄ EG3 com *i*-POH, FeWO₄ EG3. d) cinética de degradação de Rh 6G com emprego de TiO₂, FeWO₄, FeWO₄ EG3 com N₂, FeWO₄ EG3 com *i*-POH, FeWO₄ EG3.

3.4 Mecanismo de degradação do corante Rh 6G

A elucidação da performance catalítica de ambos os clusters (MnWO₄ e FeWO₄) é suportada e fortalecida por diferentes distribuições de defeitos intrínsecos e extrínsecos, incluindo o efeito de ordem-desordem estrutural (região intersticial/intrafacial, e concentração de vacâncias). A estrutura, a variação da

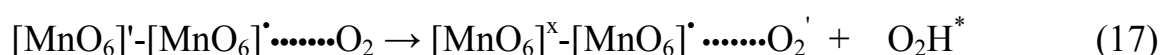
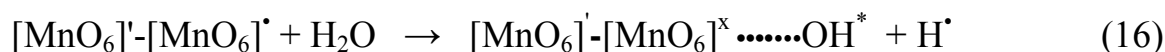
densidade de defeitos nas regiões fotocatalíticas do MnWO_4 e FeWO_4 e o efeito de separação de cargas (elétron/buraco) requerem a presença de um campo elétrico (bulk) com uma superfície. Um responsáveis pela ação fotocatalítica, são a quantidade de acoplamento de clusters complexos para a causar uma desordem estrutural nos clusters complexos. Conseqüentemente, o efeito das propriedades de superfície na performance fotocatalítica poderá ser considerada em termos “clusters” $[\text{MO}_6]^x_o/[\text{WO}_6]^x_o$ e $[\text{MO}_6]^x_d/[\text{WO}_6]^x_d$, onde o =ordenado, d = desordenado e $M = \text{Mn}$ ou Fe . O primeiro efeito é intrínseco para ambos os compostos (FeWO_4 e MnWO_4), derivando da superfície/bulk que é constituída por octaedros assimétricos e distorcidos, $[\text{MO}_6]_d$ ou $[\text{WO}_6]_d$, e octaedros ordenados, $[\text{MO}_6]_o$ ou $[\text{WO}_6]_o$.

Os complexos de clusters ordenados fornecem elétrons e garantem uma separação de cargas no o sistema fotocatalítico do s emicondutor. Esses elétrons podem então ser capturados por um acceptor na interface, com um potencial de redução relativamente baixo. Conseqüentemente, o efeito da propriedade de superfície ou atividade catalítica poderá ser considerado sob os termos das equações 14 e 15:



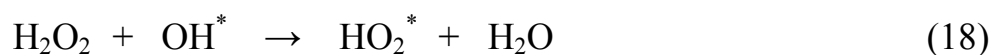
Na absorção de um fóton com energia igual ou superior à energia de *band gap* do semicondutor, um elétron/buraco (e^-/h^+) é gerado no bulk/superfície. Essas cargas carregadas migram em direção à superfície do catalisador, onde elas podem participar na reação redox com moléculas absorvidas. As transferências de cargas entre a superfície perfeita ou defeituosa e as moléculas de oxigênio

molecular direcionam para muitos tipos de espécies, incluindo $^1\text{O}_2$, O_2 e O_2' . A reatividade do oxigênio molecular com o $[\text{MO}_6]^\bullet$ ou $[\text{WO}_6]^\bullet$ resulta em uma formação de espécies quimisorvidas, mantidas por forças das interações químicas na superfície.



Assim, o oxigênio adsorvido na superfície dos complexos de clusters, pode levar à formação de agentes oxidantes, sendo estes os responsáveis pela oxidação de moléculas orgânicas e, aqui em nosso caso, do corante rodamina 6G.

De acordo com os experimentos efetuados para a detecção do agente oxidante, a Figura 38 mostra que a degradação do corante rodamina 6G ocorre via atuação do radical hidroxila, pois a cinética de degradação é reduzida com a adição de isopropanol (capturador de radical hidroxila). Porém, na Figura 36(b, d) foi possível observar o surgimento de pequenas bandas de absorção ausentes no início da degradação do corante Rh 6G, o que possivelmente pode ser atribuído a subprodutos, tais como moléculas de pequenos pesos moleculares, derivados de degradação parcial. Pode-se atribuir tal evento a outros possíveis radicais de menor potencial de redução formados como o radical hidroperoxila (+ 1,42 V), equação 8.²³⁸ Além do mais, no meio reacional, uma quantidade de peróxido de hidrogênio pode ser formado e este por si próprio pode reagir com radical hidroxila tendo como produto o radical hidroperoxila, segundo a equação 18.²³⁸



Nesse sentido, para o nosso sistema, sugerimos que o oxigênio adsorvido na superfície, pode reagir com um elétron para a formação do íon superóxido, o qual reage com um hidrogênio, gerando o radical hidroperoxila. Por outro lado, as moléculas de água podem reagir com uma deficiência eletrônica e produzir o radical hidroxila, mecanismo este que pode ser ilustrado na Figura 39. Sendo assim, ambos atuam na degradação do corante usado como modelo de poluente.

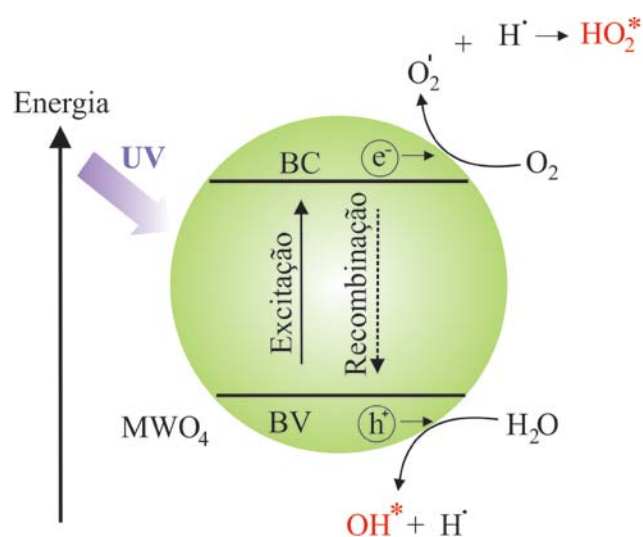


FIGURA 39 - Mecanismo de formação do radical hidroxila e hidroperoxila na oxidação de Rh 6G, usando MWO_4 ($M=Mn^{2+}$ ou Fe^{2+}) como catalisador.

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO

4 - Conclusões

Por intermédio do método microondas hidrotérmico foi possível obter compostos de MnWO_4 e FeWO_4 em tempos reduzidos e baixas temperaturas, resultados estes que foram comprovados pelos seus difratogramas de raios X, os quais, todos os picos foram indexados na fase pura monoclinica para nanocristais de MnWO_4 e FeWO_4 . As imagens de MEV dos compostos de MnWO_4 mostraram que a morfologia dos compostos é modificada com o uso de diferentes surfactantes. Para os compostos obtidos sem o emprego de surfactantes, estes mostraram uma morfologia na forma de bastões. Quando foram usados os surfactantes AOT, SDS, CTAB, EG, e PEG 200, as morfologias obtida foram placas (AOT e SDS), e pequenas partículas para os demais. De modo totalmente diferente a morfologia dos compostos de FeWO_4 , mostrou-se independente do tipo de surfactante empregado na síntese, pois a morfologia permanece sendo nanoplacas. Os espectros de Raman e infravermelho dos compostos de MnWO_4 mostram perfil característico de MnWO_4 , em que tanto o espectro Raman quanto o de infravermelho foram observados modos de estiramentos simétrico e assimétrico em valores de mais alta energia (900 a 580 cm^{-1}) para os grupos WO_2 nos clusters e em menor energia (450 a 200 cm^{-1}) para distorções fora do plano, também para o WO_2 . Os valores de *band gap* encontrados para os compostos de MnWO_4 variaram de $2,1$ a $2,9 \text{ eV}$, enquanto que para os compostos de FeWO_4 , foram obtidos valores bem menores, variando entre $1,6$ a $2,2 \text{ eV}$, sendo estes menores que os valores de *band gap* dos compostos obtidos sem o emprego de surfactantes, o que pode ser atribuído aos diferentes tipos de interações entre os orbitais formadores da banda de valência/condução. Já para a fotoluminescência, em geral todos os espectros dos compostos obtidos com surfactantes, tanto os de MnWO_4 referência quanto os de FeWO_4 referência, apresentaram intensidade de fotoluminescência em média três vezes maior que de fotoluminescência do que os compostos referência, o que pode ser atribuído aos diferentes tipos de defeitos de superfície e diferentes interações

entre os clusters. A fotodegradação dos corantes rodamina B e rodamina 6G pelos nanocristais de MnWO_4 mostrou-se pouco eficiente. Porém, para os compostos de FeWO_4 , estes mostraram-se mais eficientes do que os compostos de MnWO_4 , dando destaque maior para os compostos obtidos com EG e PEG 200. Aqui vale resaltar que embora o composto FeWO_4 EG3 com maior área superficial específica tenha tido uma maior fotodegradação, isso não implica que área superficial específica possa ser um bom parâmetro a ser seguido, pois, o aumento da fotocatalise não é acompanhado pelo aumento da cinética de degradação. Assim, o mais importante na fotodegradação dos corantes por meio dos compostos obtidos neste trabalho possivelmente seja a quantidade de sítios ativo na superfície do óxido, lugar onde são gerados substancia oxidantes, e não a área superficial específica.

Referências bibliográficas

1. PATZKE, G. R.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. "Oxidic nanotubes and nanorods - Anisotropic modules for a future nanotechnology". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **41**: 2446, 2002.
2. NIE, Z. H.; PETUKHOVA, A.; KUMACHEVA, E. "Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles". *Nat. Nanotechnol.*, **5**: 15, 2010.
3. BANIN, U. "Tiny seeds make a big difference - A seeded-growth approach provides shape-controlled bimetallic nanocrystals and opens the way for a rich selection of new nanoscale building blocks". *Nat. Mater.*, **6**: 625, 2007.
4. CAO, G., *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial College Press: London, 2004; p 448.
5. HU, W. B.; TONG, W. M.; LI, L. P.; ZHENG, J.; LI, G. S. "Cation non-stoichiometry in multi-component oxide nanoparticles by solution chemistry: a case study on CaWO₄ for tailored structural properties". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 11634, 2011.
6. DODD, A. C.; MCKINLEY, A. J.; SAUNDERS, M.; TSUZUKI, T. "Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide". *J. Nanopart. Res.*, **8**: 43, 2006.
7. WANG, L.; HU, Q. K.; LI, Z. Y.; GUO, J. Y.; LI, Y. W. "Microwave-assisted synthesis and photocatalytic performance of Ag-doped hierarchical ZnO architectures". *Mater. Lett.*, **79**: 277, 2012.
8. TIANO, A. L.; KOENIGSMANN, C.; SANTULLI, A. C.; WONG, S. S. "Solution-based synthetic strategies for one-dimensional metal-containing nanostructures". *Chem. Commun.*, **46**: 8093, 2010.
9. CHEN, S. J.; CHEN, X. T.; XUE, Z. L.; ZHOU, J. H.; LI, J.; HONG, J. M.; YOU, X. Z. "Morphology control of MnWO₄ nanocrystals by a solvothermal route". *J. Mater. Chem.*, **13**: 1132, 2003.

Referências bibliográficas

10. STUPP, S. I.; BRAUN, P. V. "Molecular manipulation of microstructures: Biomaterials, ceramics, and semiconductors". *Science*, **277**: 1242, 1997.
11. YU, S. H.; LIU, B.; MO, M. S.; HUANG, J. H.; LIU, X. M.; QIAN, Y. T. "General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: A facile, low-temperature solution approach". *Adv. Funct. Mater.*, **13**: 639, 2003.
12. 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 BaWO₄". *Cryst. Growth Des.*, **9**: 1002, 2009.
13. WANG, H.; MEDINA, F. D.; LIU, D. D.; ZHOUS, Y. D. "The line-shape and zero-phonon line of the luminescence spectrum from zinc tungstate single-crystals". *J. Phys.-Condes. Matter*, **6**: 5373, 1994.
14. CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. "Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal". *J. Alloy. Compd.*, **474**: 195, 2009.
15. 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 SrWO₄ powders". *J. Colloid Interface Sci.*, **330**: 227, 2009.
16. CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALBARICI, V. C.; MATOS, J. M. E.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO₄ powders". *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, **150**: 18, 2008.
17. ZHANG, J.; WANG, Y.; LI, S. K.; WANG, X. F.; HUANG, F. Z.; XIE, A. J.; SHEN, Y. H. "Controlled synthesis, growth mechanism and optical properties of FeWO₄ hierarchical microstructures". *Crystengcomm*, **13**: 5744, 2011.

Referências bibliográficas

18. ZHOU, Y. X.; YAO, H. B.; ZHANG, Q.; GONG, J. Y.; LIU, S. J.; YU, S. H. "Hierarchical FeWO₄ Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties". *Inorg. Chem.*, **48**: 1082, 2009.
19. ZHOU, Y. X.; YAO, H. B.; ZHANG, Q.; GONG, J. Y.; LIU, S. J.; YU, S. H. "Hierarchical FeWO(4) Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties". *Inorg. Chem.*, **48**: 1082, 2009.
20. HU, W. B.; ZHAO, Y. M.; LIU, Z. L.; DUNNILL, C. W.; GREGORY, D. H.; ZHU, Y. Q. "Nanostructural evolution: From one-dimensional tungsten oxide nanowires to three-dimensional tungsten oxide flowers". *Chem. Mat.*, **20**: 5657, 2008.
21. QU, W. M.; WLODARSKI, W.; MEYER, J. U. "Comparative study on micromorphology and humidity sensitive properties of thin-film and thick-film humidity sensors based on semiconducting MnWO₄". *Sens. Actuator B-Chem.*, **64**: 76, 2000.
22. FELEA, V.; LEMMENS, P.; YASIN, S.; ZHERLITSYN, S.; CHOI, K. Y.; LIN, C. T.; PAYEN, C. "Magnetic phase diagram of multiferroic MnWO(4) probed by ultrasound". *J. Phys.-Condes. Matter*, **23**: 216001, 2011.
23. NOJIRI, H.; YOSHII, S.; YASUI, M.; OKADA, K.; MATSUDA, M.; JUNG, J. S.; KIMURA, T.; SANTODONATO, L.; GRANROTH, G. E.; ROSS, K. A.; CARLO, J. P.; GAULIN, B. D. "Neutron Laue Diffraction Study on the Magnetic Phase Diagram of Multiferroic MnWO(4) under Pulsed High Magnetic Fields". *Phys. Rev. Lett.*, **106**: 237202, 2011.
24. GRANDCOLAS, M.; YE, J.; HANAGATA, N. "Combination of photocatalytic and antibacterial effects of silver oxide loaded on titania nanotubes". *Mater. Lett.*, **65**: 236, 2011.
25. ZHOU, Y. X.; ZHANG, Q.; GONG, J. Y.; YU, S. H. "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and magnetic properties of urchin-like MnWO₄ microspheres". *J. Phys. Chem. C*, **112**: 13383, 2008.
26. SHIM, H. W.; CHO, I. S.; HONG, K. S.; CHO, W. I.; KIM, D. W. "Li electroactivity of iron (II) tungstate nanorods". *Nanotechnology*, **21**: 1, 2010.

Referências bibliográficas

27. LIU, T. T.; LIU, Y. J.; WANG, Q.; YANG, X. G.; WANG, K. "Reactive-oxygen-species-mediated Cdc25C degradation results in differential antiproliferative activities of vanadate, tungstate, and molybdate in the PC-3 human prostate cancer cell line". *J. Biol. Inorg. Chem.*, **17**: 311, 2012.
28. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L., The solid state. In *Inorganic Chemistry, fourth edition: principles of structure and reactivity* Harper Collins College: New York, 1993; pp 270.
29. YAMAMOTO, N. A. D. Propriedades ópticas e elétricas de copolímero baseado em unidades de tiofeno, floureno e fenileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Paraná -2010. Dissertação, 102 p.
30. LI, W.-K.; ZHOU, G.-D.; MAK, T. C., Chemical Bonding in Condensed Phases. In *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: New York, 2008; pp 128.
31. TILLEY, R. J. D., Electronic conductivity in solids. In *Understanding solids: the science of materials: The Science of Materials*, John Wiley & Sons, Ltd: New Jersey, 2004; pp 391.
32. FERREIRA, M. S. D. A. Aplicação do Modelo de Kubelka-Munk à Análise de Filmes Semicondutores. Portugal -Universidade de Aveiro, 2009. Dissertação, 59 p.
33. [HTTP://WWW2.WARWICK.AC.UK/FAC/SCI/PHYSICS/CURRENT/POSTGRADUATE/REGS/MPAGS/EX5/BANDSTRUCTURE/](http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/bandstructure/) Electronic band structure. (25/12/2012),
34. GRUNDMANN, M., Optical Properties. In *The physics of semiconductors: An Introduction including nanophysics and applications, Second Edition*, Springer: New York, 2010; pp 265.
35. TAUC, J.; MENTH, A. "States in the gap". *J. Non-Crys. Sol.*, **8-10**: 569, 1972.
36. WOOD, D. L.; TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductores". *Phys. Rev. B*, **5**: 3144, 1972.

Referências bibliográficas

37. SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D., The Optical Transparency. In *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids of Solids*, John Wiley & Sons Ltd: San Francisco, US, 2005; pp 133.
38. FU, H. B.; LIN, J.; ZHANG, L. W.; ZHU, Y. F. "Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process". *Appl. Catal. A-Gen.*, **306**: 58, 2006.
39. TONG, W. M.; LI, L. P.; HU, W. B.; YAN, T. J.; GUAN, X. F.; LI, G. S. "Kinetic control of MnWO₄ nanoparticles for tailored structural properties". *J. Phys. Chem. C*, **114**: 15298, 2010.
40. HUXTER, V. M.; MIRKOVIC, T.; NAIR, P. S.; SCHOLE, G. D. "Demonstration of bulk semiconductor optical properties in processable Ag₂S and EuS nanocrystalline systems". *Adv. Mater.*, **20**: 2439, 2008.
41. NGUYEN, T. D.; MRABET, D.; VU, T. T. D.; DINH, C. T.; DO, T. O. "Biomolecule-assisted route for shape-controlled synthesis of single-crystalline MnWO₄ nanoparticles and spontaneous assembly of polypeptide-stabilized mesocrystal microspheres". *Crystengcomm*, **13**: 1450, 2011.
42. HE, H. Y.; HUANG, J. F.; CAO, L. Y.; WU, J. P. "Photodegradation of methyl orange aqueous on MnWO₄ powder under different light resources and initial pH". *Desalination*, **252**: 66, 2010.
43. MURPHY, A. B. "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**: 1326, 2007.
44. OHTANI, B. "Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense". *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **11**: 157, 2010.
45. LUCENA, P. R. D.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. D. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". *Cerâmica*, **50**: 138, 2004.

Referências bibliográficas

46. ATKINS, P.; PAULA, J. D., *PHYSICAL CHEMISTRY, 8th*. W. H. Freeman and Company: United States, 2006; p 1100.
47. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G., Some aspects of solid state chemistry. In *Inorganic Chemistry 3th*, Pearson Prentice Hall: England, 2008; p 938.
48. GARCIA, J. A.; REMON, A.; PIQUERAS, J. "Photoluminescence from thermally treated CaO single-crystals". *Cryst. Res. Technol.*, **21**: 517, 1986.
49. JONES, M. D.; MEE, C. H. B. "Photoluminescence of barium oxide". *BRIT. J. APPL. PHYS*, **16**: 1477, 1965.
50. FELDBACH, E.; KINK, R.; KIRM, M.; LUSHCHIK, A.; LUSHCHIK, C.; LOHMUS, A.; MAAROOS, A.; MARTINSON, I. "Electronic excitations and UV luminescence in SrO crystals at 8 K". *Chem. Phys. Lett.*, **241**: 597, 1995.
51. MACLEAN, S. G.; DULEY, W. W. "Photoluminescence from surface-states in MgO and CaO powders". *J. Phys. Chem. Solids*, **45**: 227, 1984.
52. MOCHIZUKI, S.; PIRIOU, B.; DEXPERT-GHYS, J. "Spin-wave-assisted photoluminescence in MnO crystals". *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**: 5225, 1990.
53. WEST, J. B.; BROIDA, H. P. "Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron-oxide". *J. Chem. Phys.*, **62**: 2566, 1975.
54. WANG, D.; REYNOLDS, N. "Photoluminescence of zinc oxide nanowires: The effect of surface band bending". *ISRN Cond. Mat. Phys.*, **950354**: 1, 2012.
55. HUANG, C. Y.; CHATTERJEE, A.; LIU, S. B.; WU, S. Y.; CHENG, C. L. "Photoluminescence properties of a single tapered CuO nanowire". *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 3688, 2010.
56. KANG, M.; YIN, G. F.; LIU, J.; YANG, D. M.; SUN, R. "Synthesis and luminescence properties of red phosphor CaO:Eu³⁺". *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, **24**: 20, 2009.
57. TANNER, P. A.; YU, L. X. "Photoluminescence of ZnO:Eu³⁺ nanoflowers". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**: 1307, 2008.

Referências bibliográficas

58. TANG, W. J.; WANG, K.; BI, X. H.; CHEN, D. H. "Synthesis of CaTiO_3 : Pr,Al phosphors by a peroxide-based route and their photoluminescence properties". *J. Mater. Sci.*, **42**: 9915, 2007.
59. INOUE, Y.; OKAMOTO, M.; MORIMOTO, J. "Enhancement of green photoluminescence from $\text{ZnO} : \text{Pr}$ powders". *J. Mater. Res.*, **21**: 1476, 2006.
60. SHARMA, A.; DHAR, S.; SINGH, B. P.; KUNDU, T.; SPASOVA, M.; FARLE, M. "Influence of Tb doping on the luminescence characteristics of ZnO nanoparticles". *J. Nanopart. Res.*, **14**: 2012.
61. DEVI, S. K. L.; SUDARSANAKUMAR, K. "Photoluminescent properties of Sm^{3+} doped zinc oxide nanostructures". *J. Lumines.*, **130**: 1221, 2010.
62. 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. S. "Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals". *Crystengcomm*, **14**: 853, 2012.
63. LEI, F.; YAN, B.; CHEN, H. H.; ZHANG, Q.; ZHAO, J. T. "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis, physical characterization, and photoluminescence of PbWO_4 ". *Cryst. Growth Des.*, **9**: 3730, 2009.
64. SONG, X. C.; YANG, E.; MA, R.; CHEN, H. F.; YE, Z. L.; LUO, M. "Hydrothermal preparation and photoluminescence of bundle-like structure of ZnWO_4 nanorods". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **94**: 185, 2009.
65. [HTTP://WWW.UFPEL.EDU.BR/ENGENHARIADEMATERIAIS/INDEX.PHP?OPTION=COM_CONTENT&VIEW=ARTICLE&ID=144:MATERIAIS-FOTOLUMINESCENTES-PROPRIEDADES-E-APLICACOES&CATID=2:PESQUISA](http://www.ufpel.edu.br/engenhariaDEMATERIAIS/INDEX.PHP?OPTION=COM_CONTENT&VIEW=ARTICLE&ID=144:MATERIAIS-FOTOLUMINESCENTES-PROPRIEDADES-E-APLICACOES&CATID=2:PESQUISA) Materiais fotoluminescentes: propriedades e aplicações (09/06/2012).
66. ZHANG, Q.; YAO, W. T.; CHEN, X. Y.; ZHU, L. W.; FU, Y. B.; ZHANG, G. B.; SHENG, L.; YU, S. H. "Nearly monodisperse tungstate MWO_4 microspheres (M = Pb, Ca): Surfactant-assisted solution synthesis and optical properties". *Cryst. Growth Des.*, **7**: 1423, 2007.

Referências bibliográficas

67. THONGTEM, S.; WANNAPOP, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. "Cyclic microwave-assisted spray synthesis of nanostructured MnWO_4 ". *Mater. Lett.*, **63**: 833, 2009.
68. GUO, J. X.; ZHOU, X. Y.; LU, Y. B.; ZHANG, X.; KUANG, S. P.; HOU, W. G. "Monodisperse spindle-like FeWO_4 nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties". *J. Solid State Chem.*, **196**: 550, 2012.
69. ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M.; PONTES, F. M.; SOUZA, A. G.; ANDRES, J.; BELTRAN, A.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; TAFT, C. A.; LONGO, E. "Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis". *J. Solid State Chem.*, **178**: 1284, 2005.
70. TREADAWA.MJ; POWELL, R. C. "LUMINESCENCE OF CALCIUM TUNGSTATE CRYSTALS". *J. Chem. Phys.*, **61**: 4003, 1974.
71. LOU, Z. D.; COCIVERA, M. "Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis". *Mater. Res. Bull.*, **37**: 1573, 2002.
72. ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Structural Refinement and Photoluminescence Properties of MnWO_4 Nanorods Obtained by Microwave-Hydrothermal Synthesis". *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **22**: 264, 2012.
73. ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; 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 Technol.*, **23**: 124, 2012.
74. ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; MORILLA-SANTOS, C.; DALMASCHIO, C. J.; RAJAGOPAL, S.; LI, M. S.; LONGO, E. "Effect of partial preferential orientation and distortions in octahedral clusters on the photoluminescence properties of FeWO_4 nanocrystals ". *CrystEngComm*, **14**: 7127, 2012.

Referências bibliográficas

75. LI, L.; DAI, W.; YU, P.; ZHAO, J.; QU, Y. "Decolorisation of synthetic dyes by crude laccase from *Rigidoporus lignosus* W1". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**: 399, 2009.
76. AKSU, Z. "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review". *Process Biochem.*, **40**: 997, 2005.
77. ERKURT, E. A.; UNYAYAR, A.; KUMBUR, H. "Decolorization of synthetic dyes by white rot fungi, involving laccase enzyme in the process". *Process Biochem.*, **42**: 1429, 2007.
78. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95**: 69, 1995.
79. HABER, J., Catalysis by Transition Metal Oxides. In *Solid State Chemistry in Catalysis*, ACS Publications: 1985; pp 3.
80. MARELLA, R. K.; NEELI, H. K. P.; KAMARAJU, S. R. R.; BURRI, D. R. "Highly active Cu/MgO catalysts for selective dehydrogenation of benzyl alcohol into benzaldehyde using neither O₂ nor H₂ acceptor". *Catal. Sci. Technol.*, **2**: 1833, 2012.
81. SCHEU, C.; KLEIN, S.; TOMSIA, A. P.; RÜHLE, M. "Chemical reactions and morphological stability at the Cu/Al₂O₃ interface". *J. Microsc.*, **208**: 11, 2002.
82. DONG, H.; SHUAI, S.; LI, R. L.; WANG, H. X.; SHI, X. Y.; HE, H. "Study of NO_x selective catalytic reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst on a HD diesel engine". *Chem. Eng. J.*, **135**: 195, 2008.
83. ZHANG, C.; HE, H.; TANAKA, K. "Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature". *Appl. Catal. B-Environ.*, **65**: 37, 2006.
84. DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. "Degradation of emergent pollutants by Fenton and photo-Fenton processes". *Quím. Nova*, **35**: 1381, 2012.

Referências bibliográficas

85. TEXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. F., Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. In *Cadernos Temáticos Unicamp*: Campinas-SP, 2004; Vol. 3, p 83.
86. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surf. Sci. Rep.*, **63**: 515, 2008.
87. FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. "Titanium dioxide photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**: 1, 2000.
88. FOX, M. A.; DULAY, M. T. "Heterogeneous photocatalysis". *Chem. Rev.*, **93**: 341, 1993.
89. MUNUERA, G.; NAVIO, A.; RIVESARNAU, V. "Photogeneration of singlet oxygen from TiO₂ surfaces". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **77**: 2747, 1981.
90. HIRAKAWA, K.; HIRANO, T. "Singlet oxygen generation photocatalyzed by TiO₂ particles and its contribution to biomolecule damage". *Chem. Lett.*, **35**: 832, 2006.
91. NOSAKA, Y.; DAIMON, T.; NOSAKA, A. Y.; MURAKAMI, Y. "Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**: 2917, 2004.
92. THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. "Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review". *J. Renew. Sustain. Energy*, **2**: 42701, 2010.
93. YU, K.; YANG, S. G.; BOYD, S. A.; CHEN, H. Z.; SUN, C. "Efficient degradation of organic dyes by BiAg_xO_y". *J. Hazard. Mater.*, **197**: 88, 2011.
94. EIBNER, A. "Action of light on pigments I". *J. Prakt. Chem/Chem-Ztg*, **35**: 774, 1911.
95. EIBNER, A. "Action of light on pigments II". *J. Prakt. Chem/Chem-Ztg*, **35**: 786, 1911.
96. SERPONE, N.; EMELINE, A. V.; HORIKOSHI, S.; KUZNETSOV, V. N.; RYABCHUK, V. K. "On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief

Referências bibliográficas

historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s". *Photochem. Photobiol. Sci.*, **11**: 1121, 2012.

97. RENZ, C. "Lichtreaktionen der oxyde des titans, cers und der erdsäuren". *Helv. Chim. Acta*, **4**: 961, 1921.

98. RENZ, C. "Über die einwirkung von oxyden auf silbernitrat und goldchlorid im licht". *Helv. Chim. Acta*, **15**: 1077, 1932.

99. GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. "Photosensitisation by titanium dioxide". *Trans. Faraday Soc.*, **34**: 570, 1938.

100. MARKHAM, M. C.; LAIDLER, K. J. "A kinetic study of photo-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions". *J. Phys. Chem.*, **57**: 363, 1953.

101. RUBIN, T. R.; CALVERT, J. G.; RANKIN, G. T.; MACNEVIN, W. "Photochemical synthesis of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces". *J. Am. Chem. Soc.*, **75**: 2850, 1953.

102. MARKHAM, M. C.; HANNAN, M. C.; EVANS, S. W. "Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light". *J. Am. Chem. Soc.*, **76**: 820, 1954.

103. GAWRON, O.; DRAUS, F. "Kinetic evidence for reaction of chloralate ion with para-nitrophenyl acetate in aqueous solution". *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 5392, 1958.

104. VAIL, C. B.; HOLMQUIST, J. P.; WHITE, L. "Function of organic material in the photochemical formation of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces". *J. Am. Chem. Soc.*, **76**: 624, 1954.

105. CALVERT, J. G.; THEURER, K.; RANKIN, G. T.; MACNEVIN, W. M. "A study of the mechanism of the photochemical synthesis of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces". *J. Am. Chem. Soc.*, **76**: 2575, 1954.

106. STEPHENS, R. E.; KE, B.; TRIVICH, D. "The efficiencies of some solids as catalysts for the photosynthesis of hydrogen peroxide". *J. Phys. Chem.*, **59**: 966, 1955.

Referências bibliográficas

107. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. "Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**: 1148, 1971.
108. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238**: 37, 1972.
109. XING, J.; FANG, W. Q.; ZHAO, H. J.; YANG, H. G. "Inorganic photocatalysts for overall water Splitting". *Chem.-Asian J.*, **7**: 642, 2012.
110. DOMEN, K.; KUDO, A.; SHIBATA, M.; TANAKA, A.; MARUYA, K.; ONISHI, T. "Novel photocatalysts, ion-exchanged $K_4Nb_6O_{17}$, with a layer structure". *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*: 1706, 1986.
111. KUDO, A.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; AIKA, K.; ONISHI, T. "Photocatalytic decomposition of water over NiO- $K_4Nb_6O_{17}$ catalyst". *J. Catal.*, **111**: 67, 1988.
112. DOMEN, K.; NAITO, S.; ONISHI, T.; TAMARU, K. "Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiO-SrTiO₃ catalyst". *Chem. Phys. Lett.*, **92**: 433, 1982.
113. DOMEN, K.; KUDO, A.; ONISHI, T. "Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over NiO-SrTiO₃". *J. Catal.*, **102**: 92, 1986.
114. DOMEN, K.; NAITO, S.; ONISHI, T.; TAMARU, K. "Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiO SrTiO₃ catalyst". *Chem. Phys. Lett.*, **92**: 433, 1982.
115. SATO, S.; WHITE, J. M. "Photo-decomposition of water over P-TiO₂ catalysts". *Chem. Phys. Lett.*, **72**: 83, 1980.
116. SATO, S.; WHITE, J. M. "Photocatalytic water decomposition and water-gas shift reactions over NaOH-coated, platinized TiO₂". *J. Catal.*, **69**: 128, 1981.
117. FRANK, S. N.; BARD, A. J. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous-solutions at TiO₂ powder". *J. Am. Chem. Soc.*, **99**: 303, 1977.

Referências bibliográficas

118. FRANK, S. N.; BARD, A. J. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous-solutions at semiconductor powders". *J. Phys. Chem.*, **81**: 1484, 1977.
119. HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Brief Commun. Rev. Pap.*, **44**: 8269, 2005.
120. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water-treatment". *Chem. Rev.*, **93**: 671, 1993.
121. CHEN, Y. X.; WANG, K.; LOU, L. P. "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **163**: 281, 2004.
122. KUDO, A. "Photocatalysis and solar hydrogen production". *Pure Appl. Chem.*, **79**: 1917, 2007.
123. SATHISH, M.; VISWANATHAN, B.; VISWANATH, R. P. "Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting". *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**: 891, 2006.
124. RAVELLI, D.; DONDI, D.; FAGNONI, M.; ALBINI, A. "Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry". *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 1999, 2009.
125. KIKUCHI, Y.; SUNADA, K.; IYODA, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **106**: 51, 1997.
126. SUNADA, K.; KIKUCHI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. "Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts". *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 726, 1998.
127. CAI, R.; HASHIMOTO, K.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. "Increment of photocatalytic killing of cancer-cells using TiO₂ with the aid of superoxide-dismutase". *Chem. Lett.*: 427, 1992.

Referências bibliográficas

128. HUSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification". *Build. Environ.*, **44**: 2463, 2009.
129. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quím. Nova*, **21(1)**: 69, 1998.
130. CHEN, Y. X.; YANG, S. Y.; WANG, K.; LOU, L. P. "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of acid orange 7". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **172**: 47, 2005.
131. VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. "Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio". *Ecl. Quím.*, **30**: 7, 2005.
132. MOURÃO, H. A. J. L.; JUNIOR, W. A.; RIBEIRO, C. "Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B". *Mater. Chem. Phys.*, **135**: 524, 2012.
133. CAO, J.; SUN, J. Z.; LI, H. Y.; HONG, J.; WANG, M. "A facile room-temperature chemical reduction method to TiO₂@CdS core/sheath heterostructure nanowires". *J. Mater. Chem.*, **14**: 1203, 2004.
134. HODOS, M.; HORVATH, E.; HASPEL, H.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z.; KIRICSI, I. "Photo sensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles". *Chem. Phys. Lett.*, **399**: 512, 2004.
135. XU, J. C.; LU, M.; GUO, X. Y.; LI, H. L. "Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **226**: 123, 2005.
136. LIN, C. H.; LEE, C. H.; CHAO, J. H.; KUO, C. Y.; CHENG, Y. C.; HUANG, W. N.; CHANG, H. W.; HUANG, Y. M.; SHIH, M. K. "Photocatalytic generation of H₂ gas from neat ethanol over Pt/TiO₂ nanotube catalysts". *Catal. Lett.*, **98**: 61, 2004.

Referências bibliográficas

137. BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. "Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications". *Adv. Mater.*, **18**: 2807, 2006.
138. ZOLLINGER, H., *Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, Inc: New York, 2003.
139. BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. "Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂". *Quim. Nova*, **32(1)**: 67, 2009.
140. GONCALVES, M. S. T.; PINTO, E. M. S.; NKEONYE, P.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F. "Degradation of C.I. reactive orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis". *Dyes Pigment.*, **64**: 135, 2005.
141. AMBIENTAIS., R. S. G. C. A. *Curtumes: Aspectos Ambientais*; Câmara dos Deputados-Brasília: Câmara dos Deputados-Brasília, Câmara dos Deputados-Brasília, Consultora Legislativa da Área XI, 2007.
142. GONDAL, M. A.; CHANG, X. F.; ALI, M. A.; YAMANI, Z. H.; ZHOU, Q.; JI, G. B. "Adsorption and degradation performance of Rhodamine B over BiOBr under monochromatic 532 nm pulsed laser exposure". *Appl. Catal. A-Gen.*, **397**: 192, 2011.
143. BYRAPPA, K.; SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S.; RAI, K. M. L.; DINESH, R.; YOSHIMURA, M. "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO". *Bull. Mat. Sci.*, **29**: 433, 2006.
144. WILHELM, P.; STEPHAN, D. "Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **185**: 19, 2007.
145. WU, J. M.; ZHANG, T. W. "Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**: 171, 2004.

Referências bibliográficas

146. ASIRI, A. M.; AL-AMOUDI, M. S.; AL-TALHI, T. A.; AL-TALHI, A. D. "Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation". *J. Saudi Chem. Soc.*, **15**: 121, 2011.
147. YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. "Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over boron-doped g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation". *Langmuir*, **26**: 3894, 2010.
148. SAQUIB, M.; MUNEEER, M. "Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions". *Desalination*, **155**: 255, 2003.
149. ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes". *Dyes Pigment.*, **47**: 207, 2000.
150. SAQUIB, M.; MUNEEER, M. "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions". *Dyes Pigment.*, **56**: 37, 2003.
151. HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process". *Dyes Pigment.*, **49**: 117, 2001.
152. CHEN, C. C.; ZHAO, W.; LEI, P. X.; ZHAO, J. C.; SERPONER, N. "Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO₂ dispersions under visible-light irradiation: Mechanistic implications". *Chem.-Eur. J.*, **10**: 1956, 2004.
153. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂". *Quím. Nova*, **21(3)**: 319, 1998.
154. WAHI, R. K.; YU, W. W.; LIU, Y. P.; MEJIA, M. L.; FALKNER, J. C.; NOLTE, W.; COLVIN, V. L. "Photodegradation of congo red catalyzed by nanosized TiO₂". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **242**: 48, 2005.

Referências bibliográficas

155. AVASARALA, B. K.; TIRUKKOVALLURI, S. R.; BOJJA, S. "Enhanced photocatalytic activity of beryllium doped titania in visible light on the degradation of methyl orange dye". *Int. J. Mater. Res.*, **101**: 1563, 2010.
156. KIM, J. W.; KIM, H. S.; YU, K. H.; FUJISHIMA, A.; KIM, Y. S. "Enhanced Photocatalytic Activity of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide Modified Titanium Dioxide Under Visible Light Irradiation". *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**: 2849, 2010.
157. ZHAO, Q. R.; XIE, Y.; ZHANG, Z. G.; BAI, X. "Size-selective synthesis of zinc sulfide hierarchical structures and their photocatalytic activity". *Cryst. Growth Des.*, **7**: 153, 2007.
158. MA, S. S.; LI, R.; LV, C. P.; XU, W.; GOU, X. L. "Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications". *J. Hazard. Mater.*, **192**: 730, 2011.
159. XING, G. J.; LIU, R.; ZHAO, C.; LI, Y. L.; WANG, Y.; WU, G. M. "Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform PbMoO₄ polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method". *Ceram. Int.*, **37**: 2951, 2011.
160. HE, H. Y.; HUANG, J. F.; CAO, L. Y.; WU, J. P. "Photodegradation of methyl orange aqueous on MnWO₄ powder under different light resources and initial pH". *Desalination*, **252**: 66, 2010.
161. SHAN, Z. C.; WANG, Y. M.; DING, H. M.; HUANG, F. Q. "Structure-dependent photocatalytic activities of MWO₄ (M = Ca, Sr, Ba)". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **302**: 54, 2009.
162. ALMEIDA, M. K. D. Fotocatalises Heterogênea na Degradação do Corante Rodamina B Utilizando Nanoparticulas de Dióxido de Titânio. Santa Cruz do Sul - Universidade de Santa Cruz do Sul, 2011. 97 p.

Referências bibliográficas

163. SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O. "Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability". *Catal. Commun.*, **9**: 213, 2008.
164. MENG, H. L.; CUI, C.; SHEN, H. L.; LIANG, D. Y.; XUE, Y. Z.; LI, P. G.; TANG, W. H. "Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂@CdS and CdS@TiO₂ double-shelled hollow spheres". *J. Alloy. Compd.*, **527**: 30, 2012.
165. YANG, J.; WANG, J.; LI, X. Y.; LANG, J.; LIU, F. Z.; YANG, L. L.; ZHAI, H. J.; GAO, M.; ZHAO, X. T. "Effect of polar and non-polar surfaces of ZnO nanostructures on photocatalytic properties". *J. Alloy. Compd.*, **528**: 28, 2012.
166. WU, S.; WANG, C.; CUI, Y.; WANG, T. M.; HUANG, B. B.; ZHANG, X. Y.; QIN, X. Y.; BRAULT, P. "Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays". *Mater. Lett.*, **64**: 115, 2010.
167. CHANG, X. F.; GONDAL, M. A.; AL-SAAD, A. A.; ALI, M. A.; SHEN, H. F.; ZHOU, Q.; ZHANG, J.; DU, M. P.; LIU, Y. S.; JI, G. B. "Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr". *J. Colloid Interface Sci.*, **377**: 291, 2012.
168. CHANG, X. F.; YU, G.; HUANG, J.; LI, Z.; ZHU, S. F.; YU, P. F.; CHENG, C.; DENG, S. B.; JI, G. B. "Enhancement of photocatalytic activity over NaBiO₃/BiOCl composite prepared by an in situ formation strategy". *Catal. Today*, **153**: 193, 2010.
169. ZHANG, L.; HE, Y.; WU, Y.; WU, T. "Photocatalytic degradation of RhB over MgFe₂O₄/TiO₂ composite materials". *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, **176**: 1497, 2011.
170. PRADHAN, A. C.; PARIDA, K. M.; NANDA, B. "Enhanced photocatalytic and adsorptive degradation of organic dyes by mesoporous Cu/Al₂O₃-MCM-41: intra-particle mesoporosity, electron transfer and OH radical generation under visible light". *Dalton Trans.*, **40**: 7348, 2011.

Referências bibliográficas

171. ROSEN, G. M.; BRITIGAN, B. E.; HALPERN, H. J.; POU, S., Free Radicals. In *Free Radicals: Biology and Detection by Spin Trapping*, Oxford University Press: New York, 1999; p 464.
172. HAYES, B. L., Microwave synthesis: Chemistry at the of light. In *Introduction to microwave chemistry*, CEM Publishing: U.S.A., 2002; pp 11.
173. SANSEVERINO, A. M. "Microondas em síntese orgânica". *Quim. Nova*, **25**: 660, 2002.
174. THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. "Microwave processing: fundamentals and applications". *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, **30**: 1055, 1999.
175. BAGHBANZADEH, M.; CARBONE, L.; COZZOLI, P. D.; KAPPE, C. O. "Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **50**: 11312, 2011.
176. BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, **2**: 1358, 2010.
177. KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders". *Mater. Res. Bull.*, **27**: 1393, 1992.
178. KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. "Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates". *J. Mater. Chem.*, **4**: 1903, 1994.
179. KOMARNENI, S.; PIDUGU, R.; LI, Q. H.; ROY, R. "Microwave-hydrothermal processing of metal powders". *J. Mater. Res.*, **10**: 1687, 1995.
180. LI, Q.; WEI, Y. "Study on preparing monodispersed hematite nanoparticles by microwave-induced hydrolysis of ferric salts solution". *Mater. Res. Bull.*, **33**: 779, 1998.
181. PATINO, E.; ERAZO, F.; STASHANS, A. "Electron transfer effect in BaTiO₃ and CaTiO₃ due to Nb-doping". *Mater. Lett.*, **50**: 337, 2001.
182. MANOHARAN, S. S.; SWATI; PRASANNA, S. J.; RAO, M. L.; SAHU, R. K. "Microwave-assisted synthesis of fine particle oxides employing wet redox mixtures". *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**: 2469, 2002.

Referências bibliográficas

183. DHAGE, S. R.; KHOLLAM, Y. B.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; BAKARE, P. P.; SAINKAR, S. R.; DATE, S. K. "Effect of variation of molar ratio (pH) on the crystallization of iron oxide phases in microwave hydrothermal synthesis". *Mater. Lett.*, **57**: 457, 2002.
184. PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; ARANA VARELA, J.; LEITE, E. R.; SALES VASCONCELOS, J.; DO S OCORRO LEMOS SILVA, V.; WILSON GOMES, J.; ZANETTI, S. M. Household microwave oven based crystallizer of thin films employs samples with e.g. chemical deposition of amorphous material. BR200302339-A, BR200302339-A 29 Mar 2005 H01L-021/02 200532 Pages: 1.
185. SIMOES, A. Z.; RAMIREZ, M. A.; RIES, A.; WANG, F.; LONGO, E.; VARELA, J. A. "Microwave synthesis of calcium bismuth niobate thin films obtained by the polymeric precursor method". *Mater. Res. Bull.*, **41**: 1461, 2006.
186. KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMOES, A. Z.; SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O-3 powders". *J. Mater. Process. Technol.*, **189**: 316, 2007.
187. MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders". *Solid State Sci.*, **10**: 1056, 2008.
188. MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALCANTARA, A. F. P.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; SANTOS, M. "Effect of different solvent ratios (Water/Ethylene Glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties". *Cryst. Growth Des.*, **10**: 4752, 2010.
189. BI, J. H.; WU, L.; LI, Z. H.; DING, Z. X.; WANG, X. X.; FU, X. Z. "A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles". *J. Alloy. Compd.*, **480**: 684, 2009.

Referências bibliográficas

190. GARADKAR, K. M.; GHULE, L. A.; SAPNAR, K. B.; DHOLE, S. D. "A facile synthesis of ZnWO₄ nanoparticles by microwave assisted technique and its application in photocatalysis". *Mater. Res. Bull.*, **48**: 1105, 2013.
191. SIQUEIRA, K. P. F.; MOREIRA, R. L.; VALADARES, M.; DIAS, A. "Microwave-hydrothermal preparation of alkaline-earth-metal tungstates". *J. Mater. Sci.*, **45**: 6083, 2010.
192. HUANG, J. F.; XIA, C. K.; CAO, L. Y.; ZENG, X. R. "Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology". *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, **150**: 187, 2008.
193. ZHAO, Y.; ZHU, J. J.; HONG, J. M.; BIAN, N. S.; CHEN, H. Y. "Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with controllable morphology". *Eur. J. Inorg. Chem.*: 4072, 2004.
194. WANG, K. M.; HUANG, T.; LIU, H. F.; ZHAO, Y. X.; LIU, H. M.; SUN, C. T. "Size control synthesis of palladium oxide nanoparticles by microwave irradiation". *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **325**: 21, 2008.
195. TAO, Y.; GONG, F. H.; WANG, H.; WU, H. P.; TAO, G. L. "Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes". *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 973, 2008.
196. PATRA, C. R.; GEDANKEN, A. "Rapid synthesis of nanoparticles of hexagonal type In₂O₃ and spherical type Ti₂O₃ by microwave irradiation". *New J. Chem.*, **28**: 1060, 2004.
197. BI, J. H.; WU, L.; LI, H.; LI, Z. H.; WANG, X. X.; FU, X. Z. "Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi₂MoO₆ photocatalysts with different morphologies". *Acta Mater.*, **55**: 4699, 2007.
198. MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; DO NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO₃

Referências bibliográficas

- perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Mater.*, **57**: 5174, 2009.
199. MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO₃ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method". *Cryst. Growth Des.*, **9**: 833, 2009.
200. SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; DA SILVA, R. O.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; LONGO, E.; ANDRES, J. "Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders". *Curr. Appl. Phys.*, **10**: 614, 2010.
201. SARANYA, S.; SENTHILKUMAR, S. T.; SANKAR, K. V.; SELVAN, R. K. "Synthesis of MnWO₄ nanorods and its electrical and electrochemical properties". *J. Electroceram.*, **28**: 220, 2012.
202. ZHANG, E.; XING, Z.; WANG, J.; JU, Z. C.; QIAN, Y. T. "Enhanced energy storage and rate performance induced by dense nanocavities inside MnWO₄ nanobars". *RSC Adv.*, **2**: 6748, 2012.
203. CHAKRABORTY, A. K.; GANGULI, S.; KEBEDE, M. A. "Photocatalytic degradation of 2-propanol and phenol using Au loaded MnWO₄ nanorod under visible light Irradiation". *J. Clust. Sci.*, **23**: 437, 2012.
204. RAJAGOPAL, S.; BEKENEV, V. L.; NATARAJ, D.; MANGALARAJ, D.; KHYZHUN, O. Y. "Electronic structure of FeWO₄ and CoWO₄ tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies". *J. Alloy. Compd.*, **496**: 61, 2010.
205. SCHMIDBAUER, E.; SCHANZ, U.; YUT, F. J. "Electrical transport properties of mono- and polycrystalline FeWO₄". *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**: 5341, 1991.
206. AMOSSE, J.; MATHIEU, J. C. "The enthalpies of formation of FeWO₄, MnWO₄, and their solid-solutions". *J. Chem. Thermodyn.*, **12**: 683, 1980.

Referências bibliográficas

207. PTAK, M.; MACZKA, M.; HERMANOWICZ, K.; PIKUL, A.; HANUZA, J. "Temperature-dependent Raman and IR studies of multiferroic MnWO_4 doped with Ni^{2+} ions". *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **86**: 85, 2012.
208. RAJAGOPAL, S.; NATARAJ, D.; KHYZHUN, O. Y.; DJAOUED, Y.; ROBICHAUD, J.; MANGALARAJ, D. "Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO_4 and CoWO_4 nanostructures". *J. Alloy. Compd.*, **493**: 340, 2010.
209. ZHANG, J.; ZHANG, Y.; YAN, J. Y.; LI, S. K.; WANG, H. S.; HUANG, F. Z.; SHEN, Y. H.; XIE, A. J. "A novel synthesis of star-like FeWO_4 nanocrystals via a biomolecule-assisted route". *J. Nanopart. Res.*, **14**: 796, 2012.
210. KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMOES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method". *Mater. Res. Bull.*, **43**: 771, 2008.
211. LEADBEATER, N. E., *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*. CRC Press: Florida, 2010.
212. CELSON VALENTIM SANTILLI, S. H. P. "Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". **39(259)**: 11, 1993.
213. FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; I. R. BAUTITZ, R. F. P. N.; MARCHI, M. R. R. "Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)". *Eclética Química*, **31**: 47, 2006.
214. LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V., *General Structure Analysis System (GSAS)*. Alamos National Laboratory Report 2004; p 86.
215. SCZANCOSKI, J. C. Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO_4 processados em sistemas hidrotérmicos. São Carlos -Universidade Federal de São Carlos, 2011. Doutorado, 177 p.
216. DATURI, M.; BUSCA, G.; BOREL, M. M.; LECLAIRE, A.; PIAGGIO, P. "Vibrational and XRD study of the system $\text{CdWO}_4\text{-CdMoO}_4$ ". *J. Phys. Chem. B*, **101**: 4358, 1997.

Referências bibliográficas

217. MEDDAR, L.; JOSSE, M.; DENIARD, P.; LA, C.; ANDRE, G.; DAMAY, F.; PETRICEK, V.; JOBIC, S.; WHANGBO, M. H.; MAGLIONE, M.; PAYEN, C. "Effect of nonmagnetic substituents Mg and Zn on the phase competition in the multiferroic antiferromagnet MnWO_4 ". *Chem. Mat.*, **21**: 5203, 2009.
218. LUC, H. H.; HIEN, N. T. M.; CHOI, W. S.; LEE, Y. S.; TANIGUCHI, K.; ARIMA, T.; YOON, S.; CHEN, X. B.; YANG, I. S. "Temperature-dependent Raman scattering study of multiferroic MnWO_4 ". *J. Raman Spectrosc.*, **41**: 1005, 2010.
219. ILIEV, M. N.; GOSPODINOV, M. M.; LITVINCHUK, A. P. "Raman spectroscopy of MnWO_4 ". *Phys. Rev. B*, **80**: 212302, 2009.
220. DATURI, M.; BUSCA, G.; BOREL, M. M.; LECLAIRE, A.; PIAGGIO, P. "Vibrational and XRD Study of the System CdWO_4 – CdMoO_4 ". **101**: 4358, 1997.
221. MACZKA, M.; PTAK, M.; KURNATOWSKA, M.; KEPINSKI, L.; TOMASZEWSKI, P.; HANUZA, J. "Phonon properties of nanosized MnWO_4 with different size and morphology". *J. Solid State Chem.*, **184**: 2446, 2011.
222. HILL, T. L. "Adsorption from a one-dimensional lattice gas and the Brunauer–Emmett–Teller equation". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**: 14328, 1996.
223. ZHANG, Y.; HOLZWARTH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. "Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 ". *Phys. Rev. B*, **57**: 12738, 1998.
224. KIM, D. W.; CHO, I. S.; SHIN, S. S.; LEE, S.; NOH, T. H.; KIM, D. H.; JUNG, H. S.; HONG, K. S. "Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 (M=Zn, Mg, Ca, Sr) compounds". *J. Solid State Chem.*, **184**: 2103, 2011.
225. VANOOSTERHOUT, A. B. "Abinitio calculation on WO_6^{6-} octahedron with an application to its luminescence". *J. Chem. Phys.*, **67**: 2412, 1977.
226. MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M. S.; WAHL, D. "Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations". *J. Appl. Phys.*, **97**: 2005.

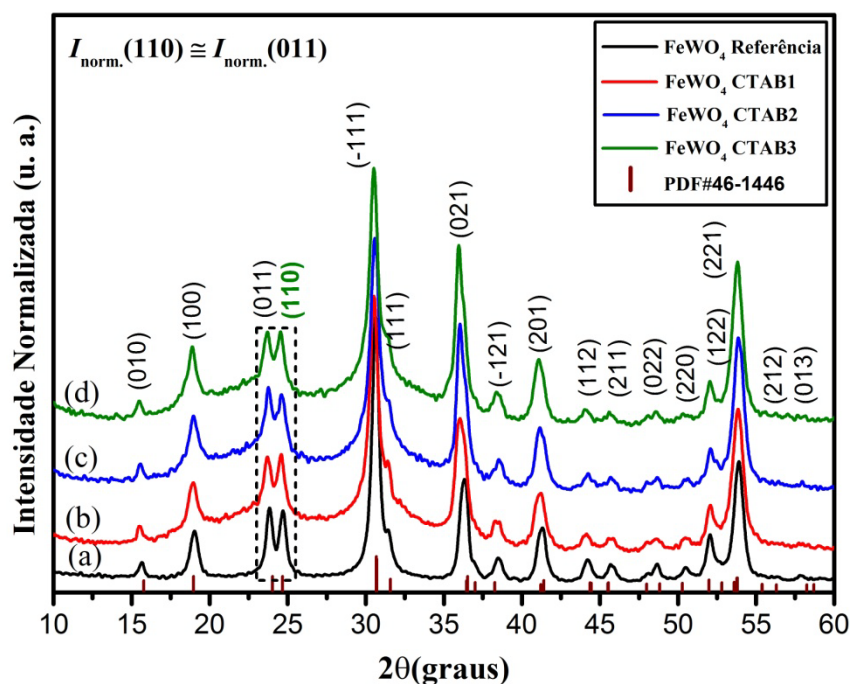
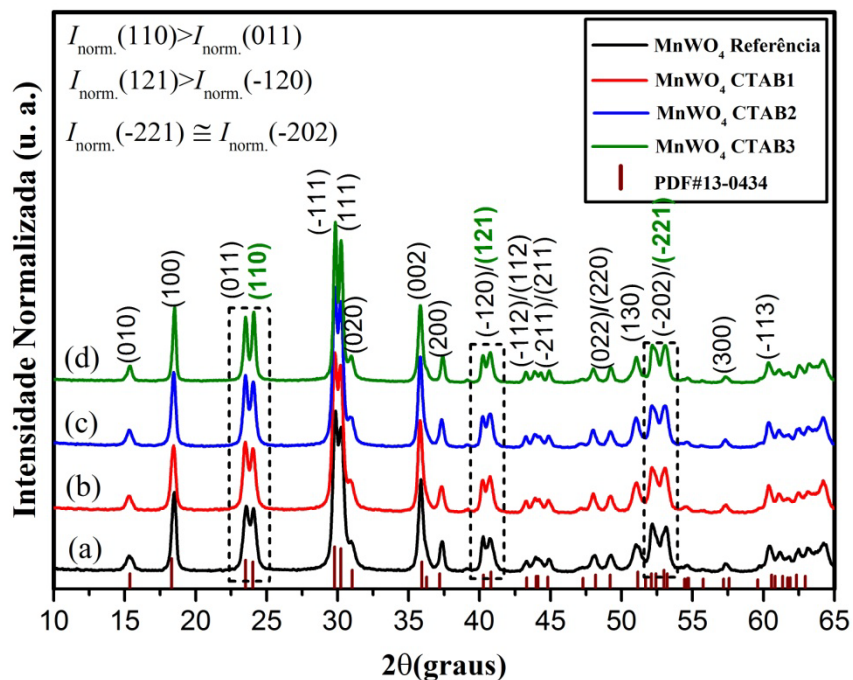
Referências bibliográficas

227. ABRAHAM, Y.; HOLZWARTH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. "Electronic structure and optical properties of CdMoO₄ and CdWO₄". *Phys. Rev. B*, **62**: 1733, 2000.
228. EJIMA, T.; BANSE, T.; TAKATSUKA, H.; KONDO, Y.; ISHINO, M.; KIMURA, N.; WATANABE, M.; MATSUBARA, I. "Microscopic optical and photoelectron measurements of MWO₄ (M = Mn, Fe, and Ni)". *J. Lumines.*, **119**: 59, 2006.
229. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G., *Inorganic Chemistry*. 3th ed.; Pearson Prentice Hall: England, 2008; p 207.
230. GUO, J.; ZHOU, X.; LU, Y.; ZHANG, X. "Monodisperse spindle-like FeWO₄ nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties". *J. Solid State Chem.*, **196**: 550, 2012.
231. ITOH, M.; FUJITA, N.; INABE, Y. "X-ray photoelectron spectroscopy and electronic structures of scheelite- and wolframite-type tungstate crystals". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**: 084705, 2006.
232. ZHOU, Q.; FU, M. L.; YUAN, B. L.; CUI, H. J.; SHI, J. W. "Assembly, characterization, and photocatalytic activities of TiO₂ nanotubes/CdS quantum dots nanocomposites". *J. Nanopart. Res.*, **13**: 6661, 2011.
233. DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **162**: 317, 2004.
234. BELAIDI, S.; SEHILI, T.; MAMMERI, L.; DJEBBAR, K. "Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **237**: 31, 2012.
235. WU, L.; LI, A. M.; GAO, G. D.; FEI, Z. H.; XU, S. R.; ZHANG, Q. X. "Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **269**: 183, 2007.

Referências bibliográficas

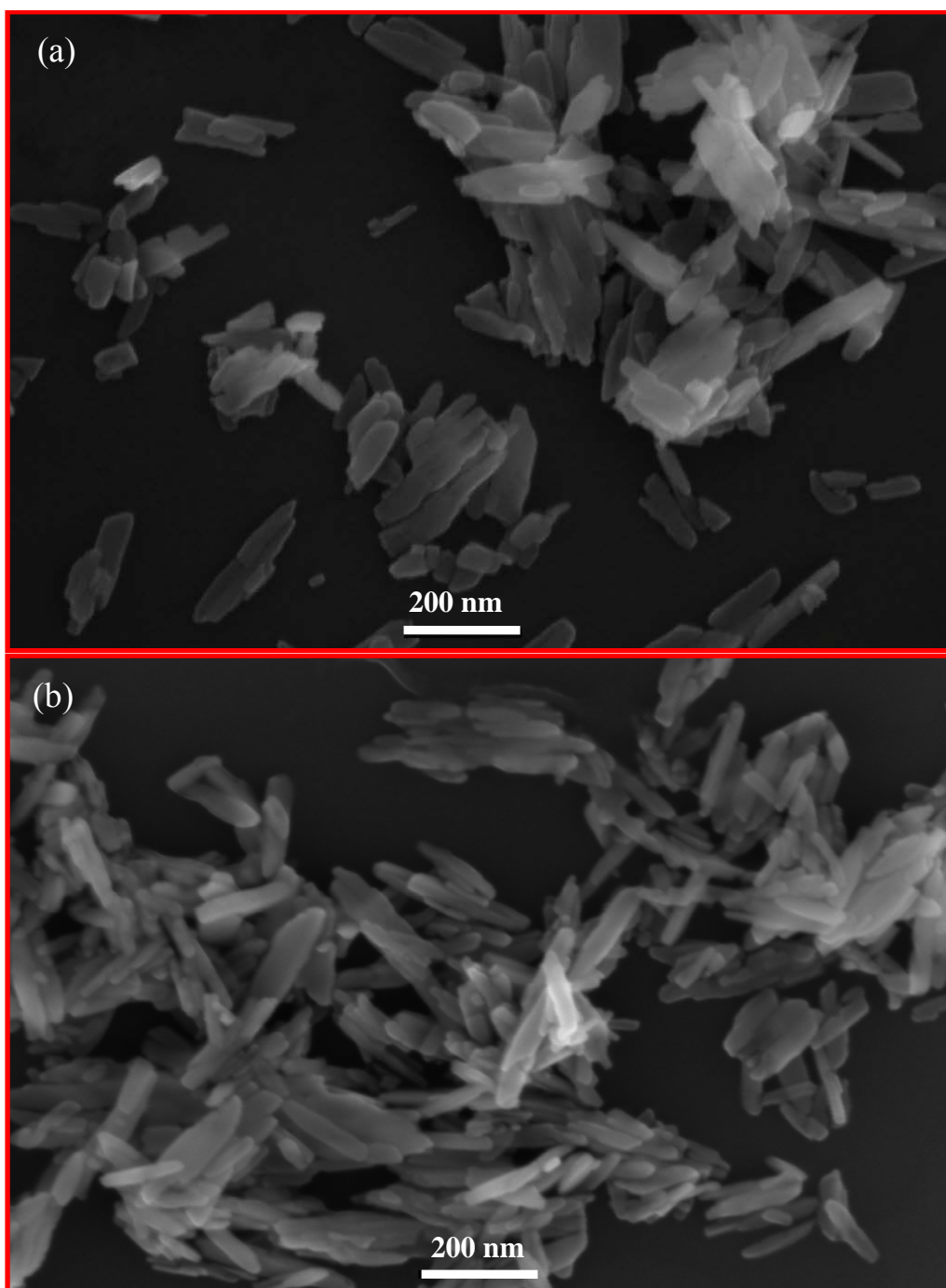
236. CHIA, L. H.; TANG, X. M.; WEAVERS, L. K. "Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution". *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 6875, 2004.
237. BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻ in Aqueous Solution)". *J. Phys. Chem. Ref.*, **17**: 513, 1988.
238. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D. "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton". *Quim. Nova*, **30**: 400, 2007.

APÊNDICE A

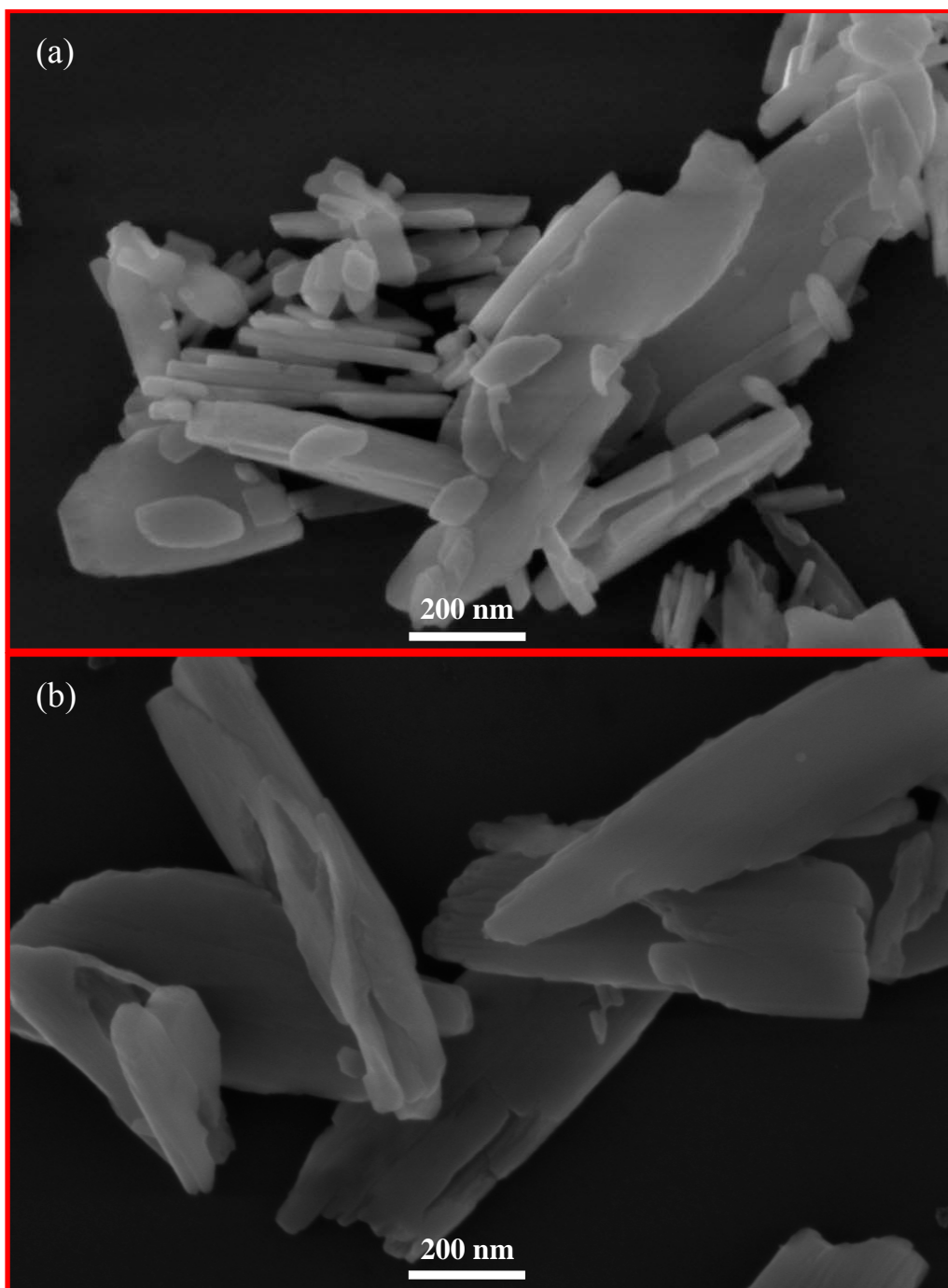


Apêndice 1A - Difratoformas de nanocristais de MnWO_4 . (I) bo) obtido com CTAB1, c) obtido com CTAB2, e d) obtido série CTAB3. (II) Difratoformas de nanocristais de FeWO_4 . b) obtido série CTAB1, c) obtido com série CTAB2, e d) obtido com série CTAB3. Para todos difratoformas referentes ao termo “(a)”, se tratam de MnWO_4 referência.

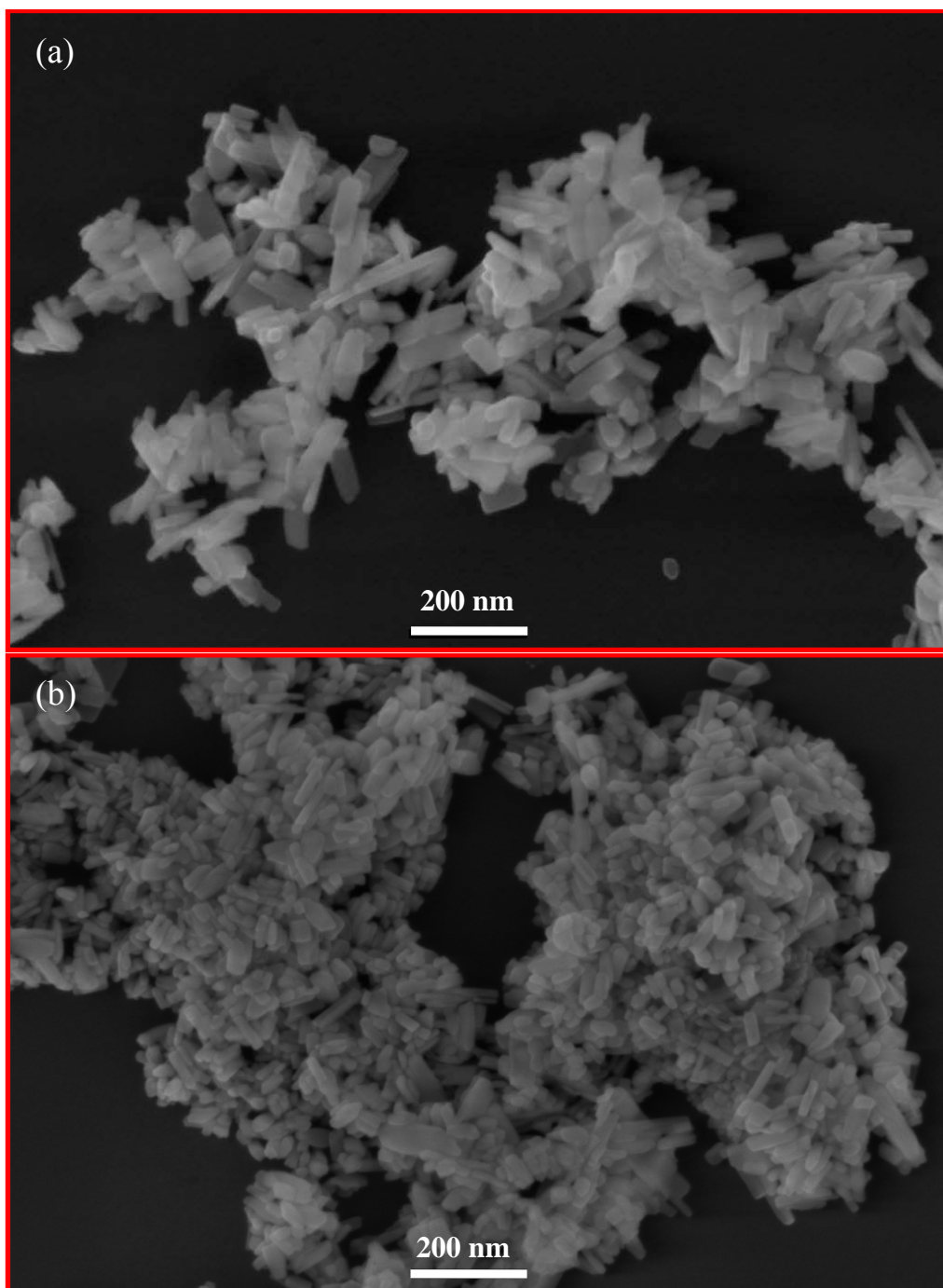
APÊNDICE B



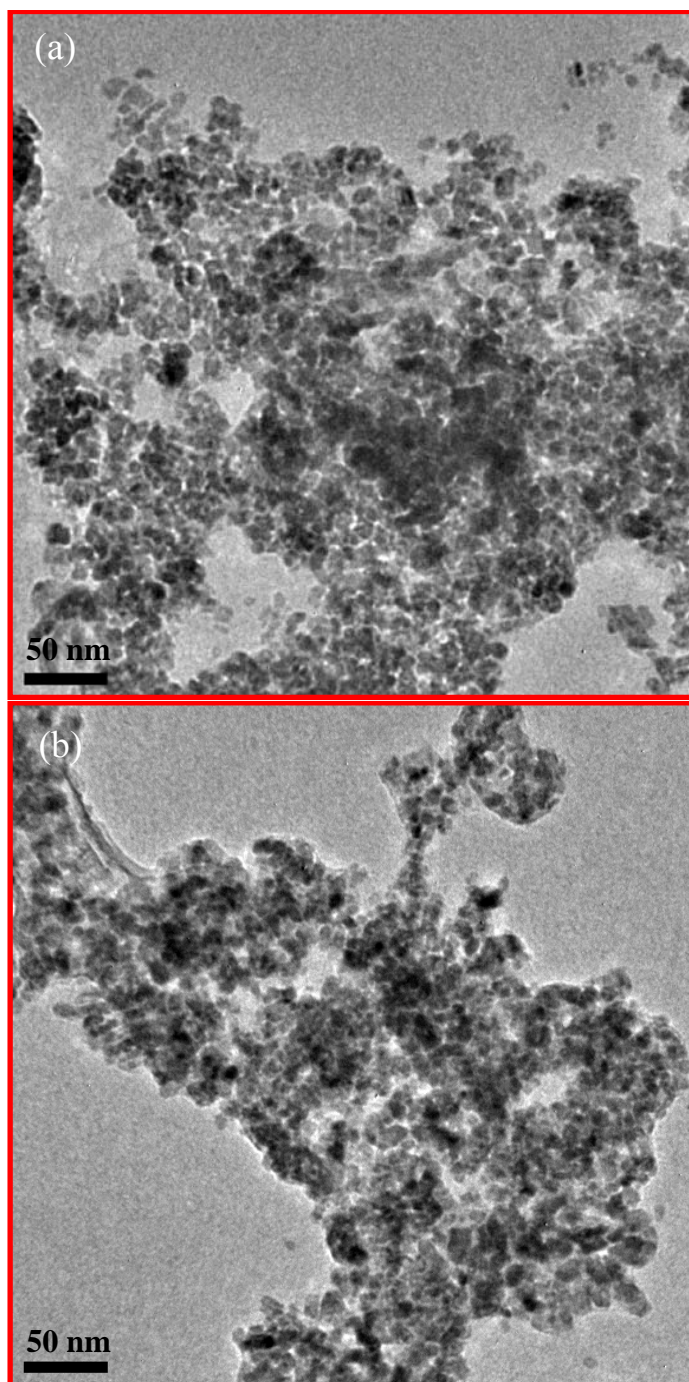
Apêndice 1B – Imagens de MEV para o composto: a) MnWO_4 AOT2, e b) MnWO_4 AOT3.



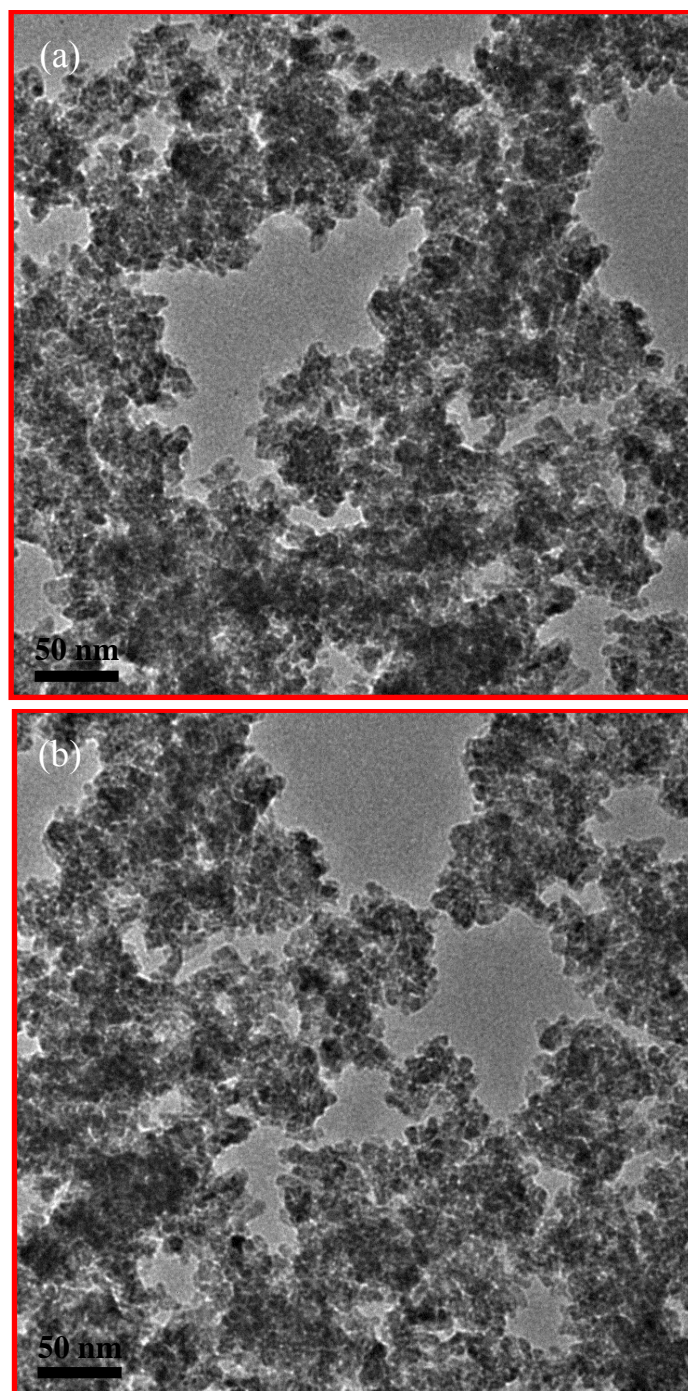
Apêndice 2B – Imagens de MEV para o composto: a) MnWO₄ SDS2, e b) MnWO₄ SDS3.



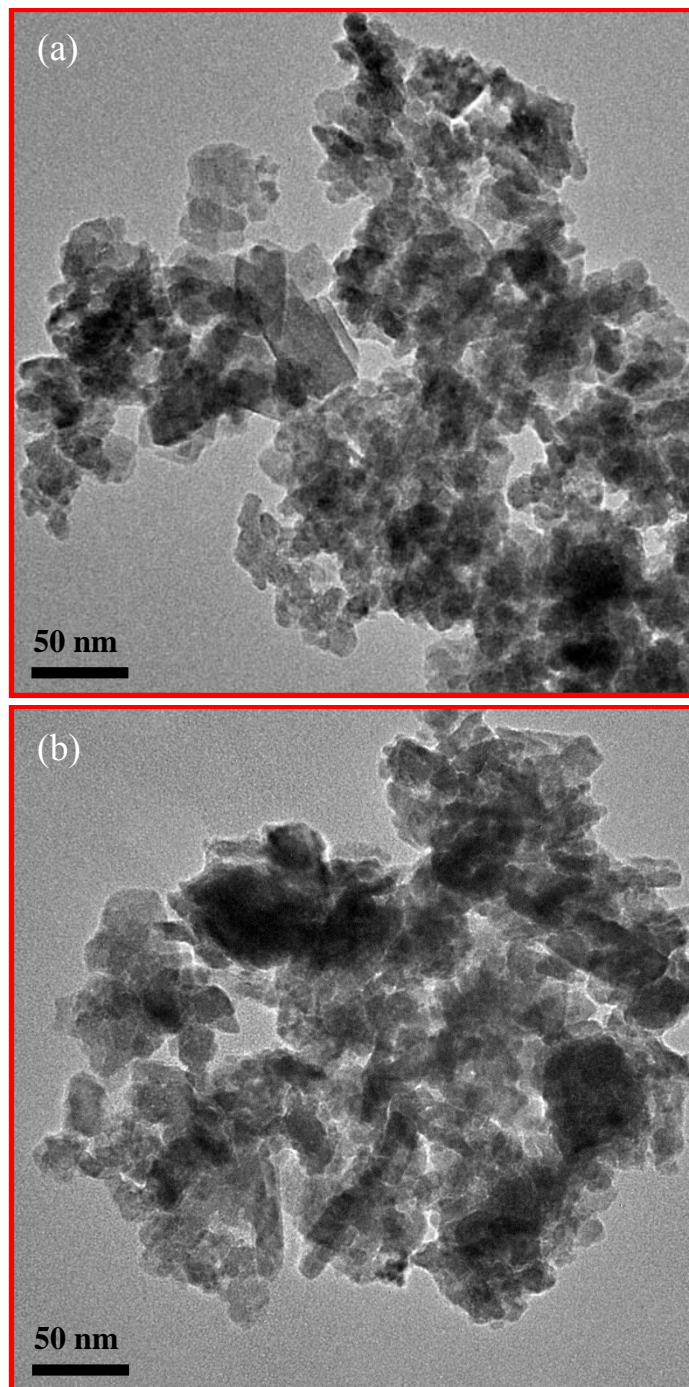
Apêndice 3B – Imagens de MEV para o composto: a) MnWO_4 CTAB2, e b) MnWO_4 CTAB3.



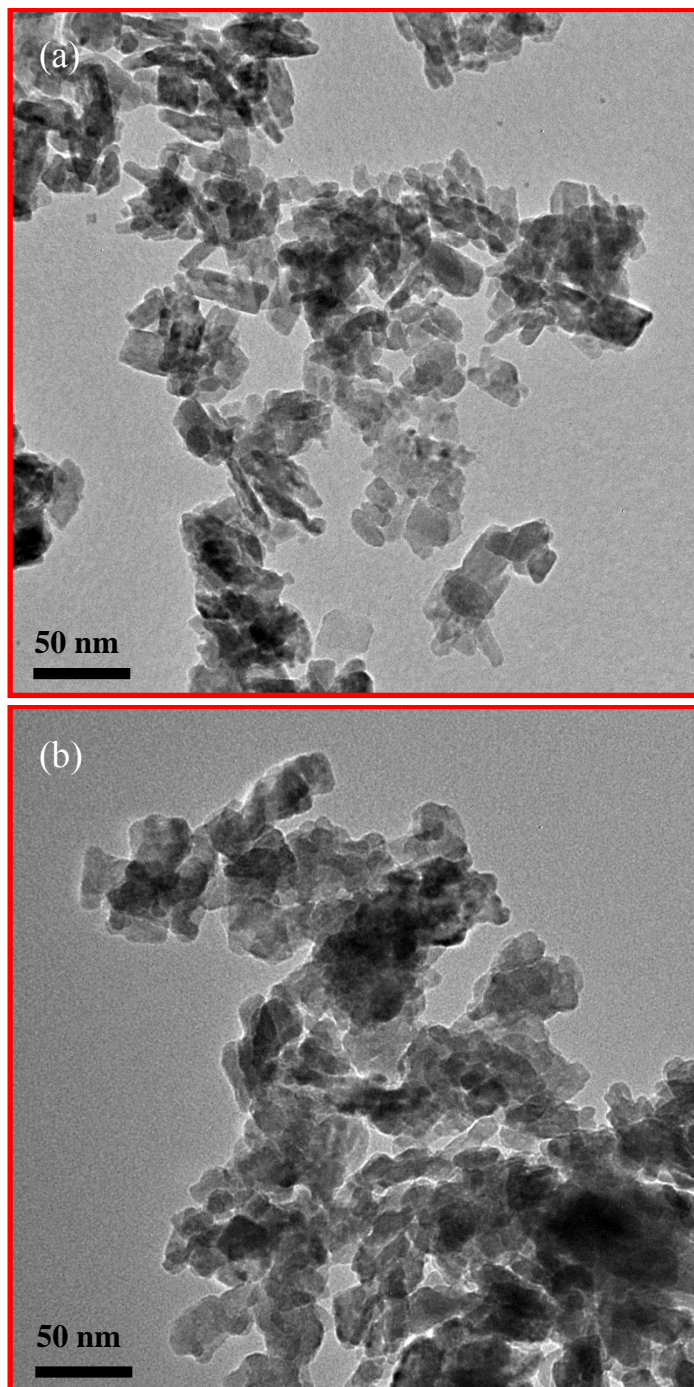
Apêndice 4B – Imagens de TEM para os compostos: a) MnWO_4 EG2, e b) MnWO_4 EG3.



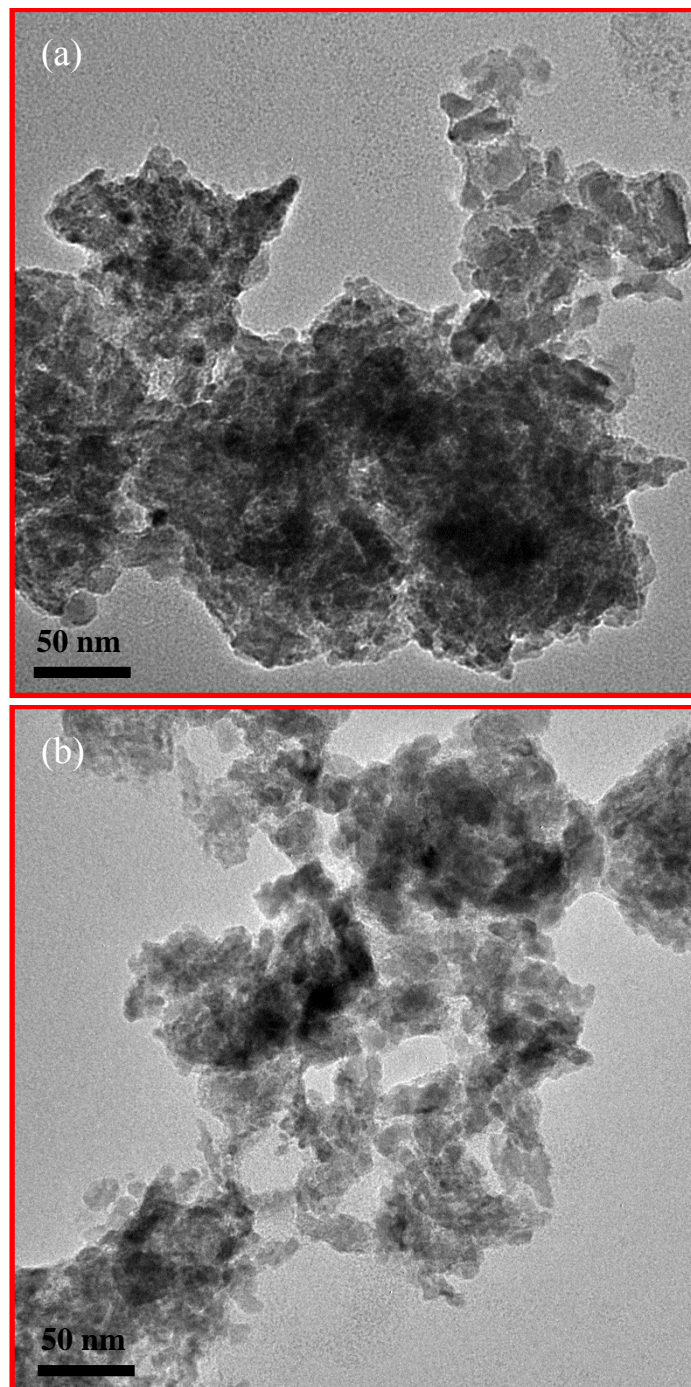
Apêndice 5B – Imagens de TEM para os compostos: a) MnWO_4 PEG2, e b) MnWO_4 PEG3.



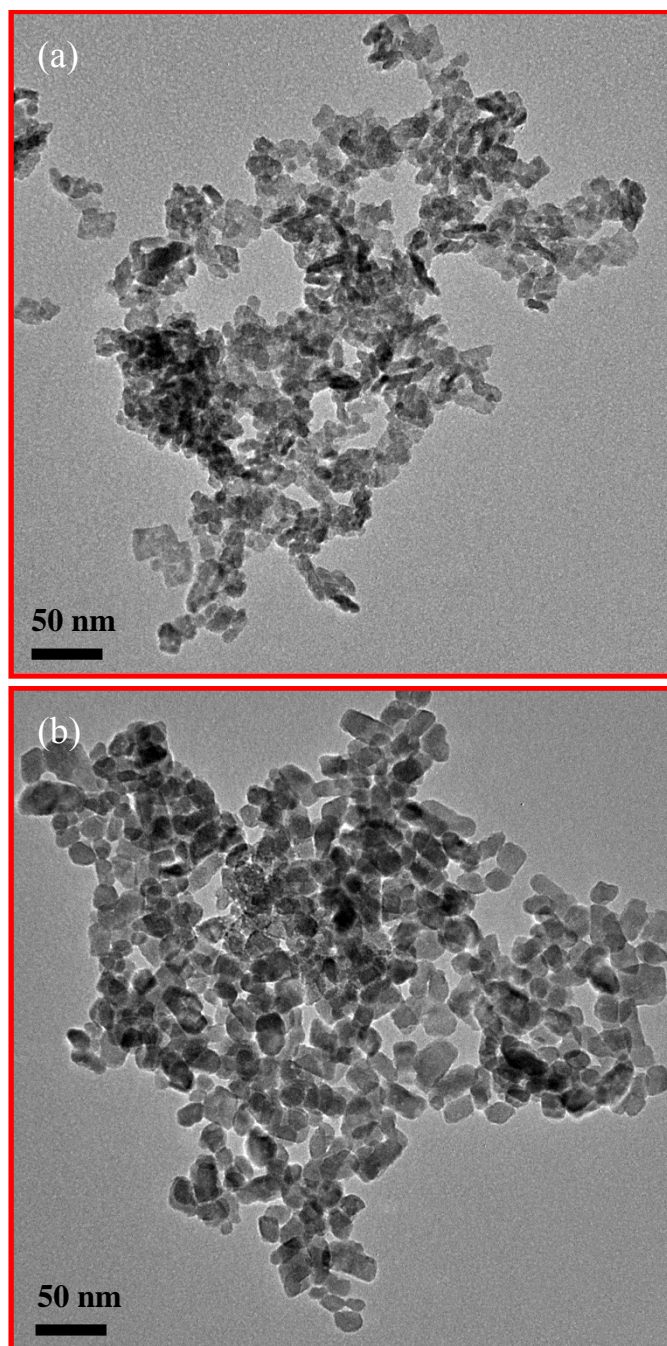
Apêndice 6B – Imagens de TEM para os compostos: a) FeWO₄ AOT2, e b) FeWO₄ AOT3.



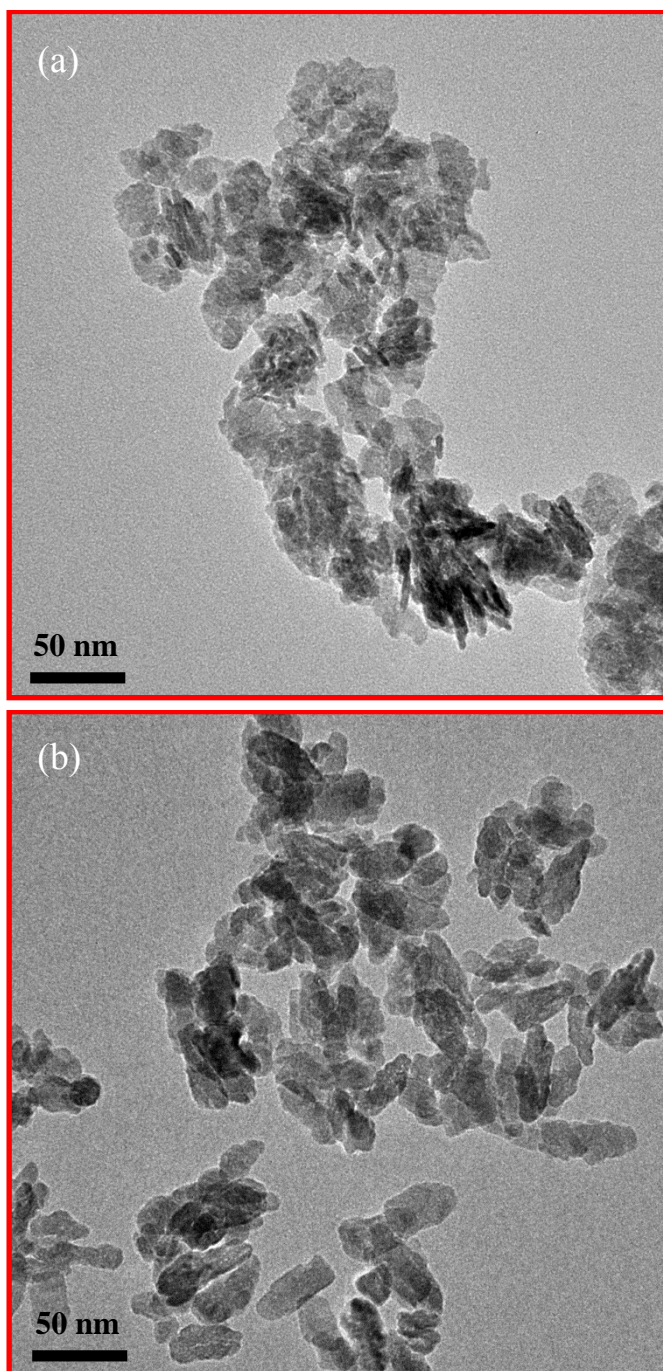
Apêndice 7B – Imagens de TEM para os compostos: a) FeWO_4 SDS2, e b) FeWO_4 SDS3.



Apêndice 8B – Imagens de TEM para os compostos: a) FeWO_4 CTAB2, e b) FeWO_4 CTAB3.

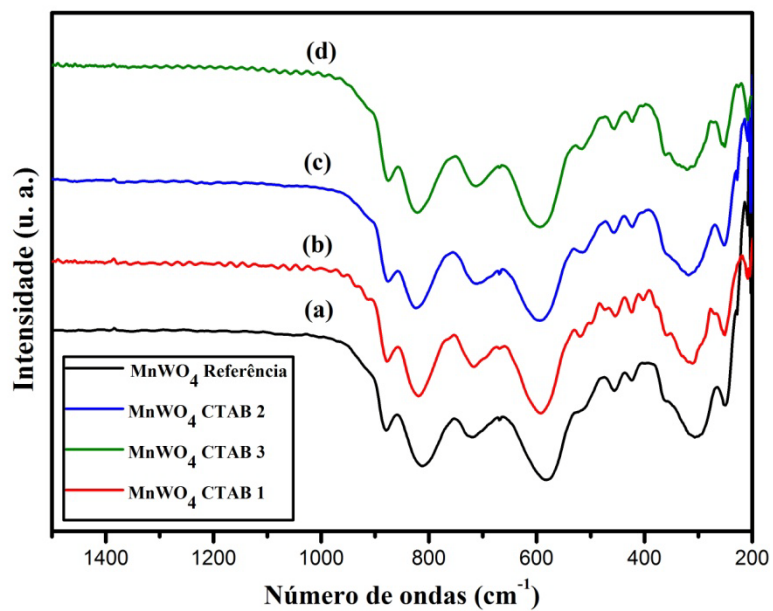


Apêndice 9B – Imagens de TEM para os compostos: a) FeWO_4 EG2, e b) FeWO_4 EG3.

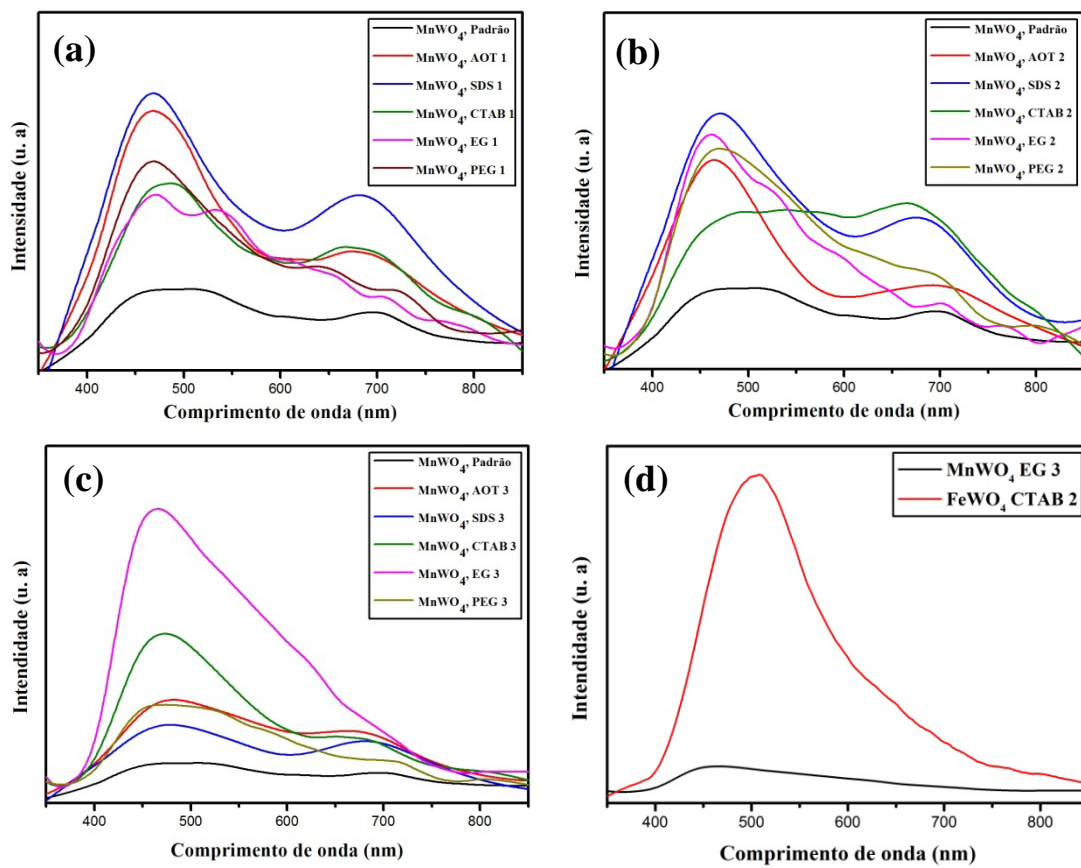


Apêndice 10B – Imagens de TEM para os c ompostos: a) FeWO_4 PEG2, e b) FeWO_4 PEG3.

APÊNDICE C

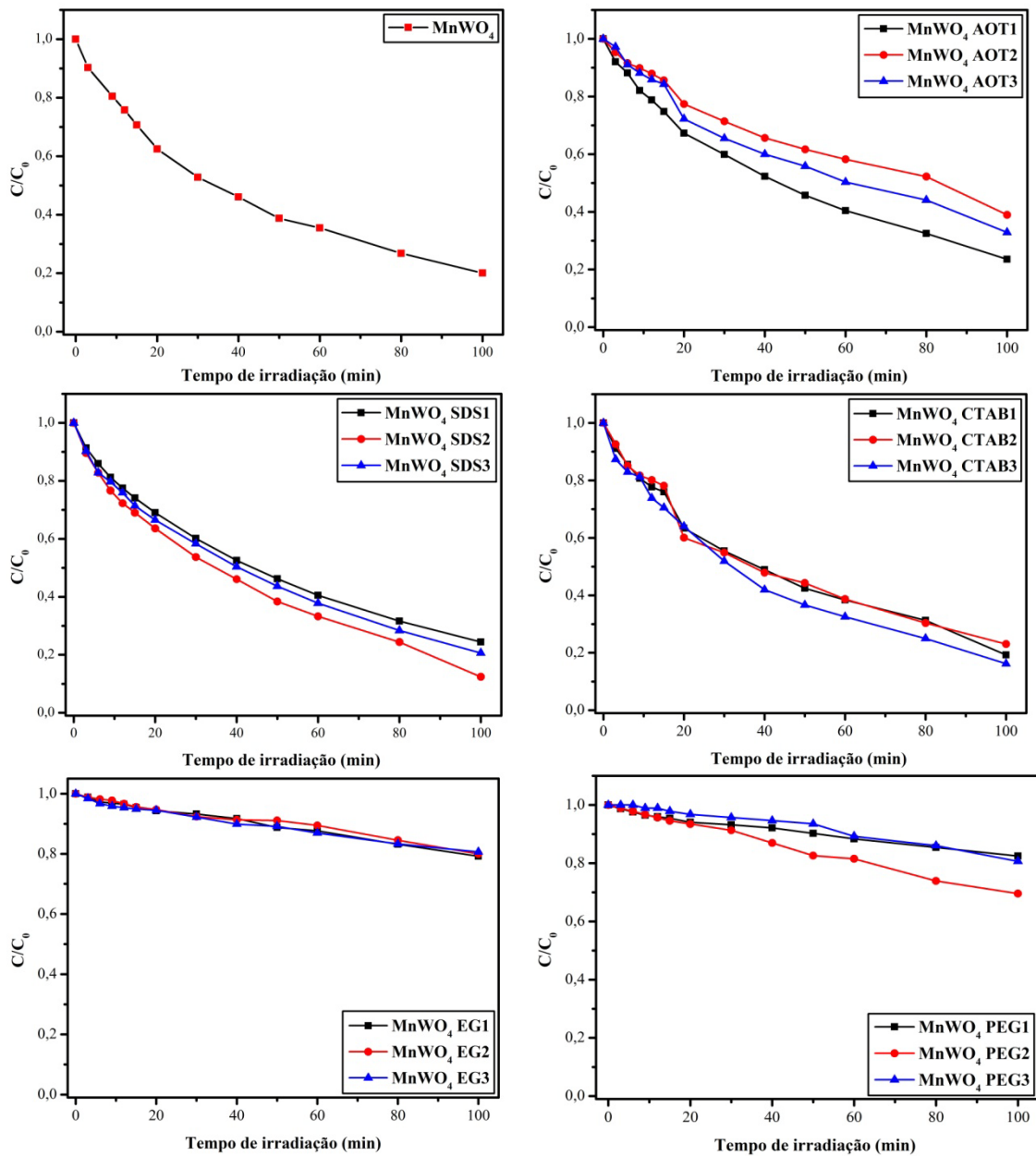


Apêndice 1C: Espectros de absorção na região do infravermelho para compostos da série MnWO₄ CTAB.

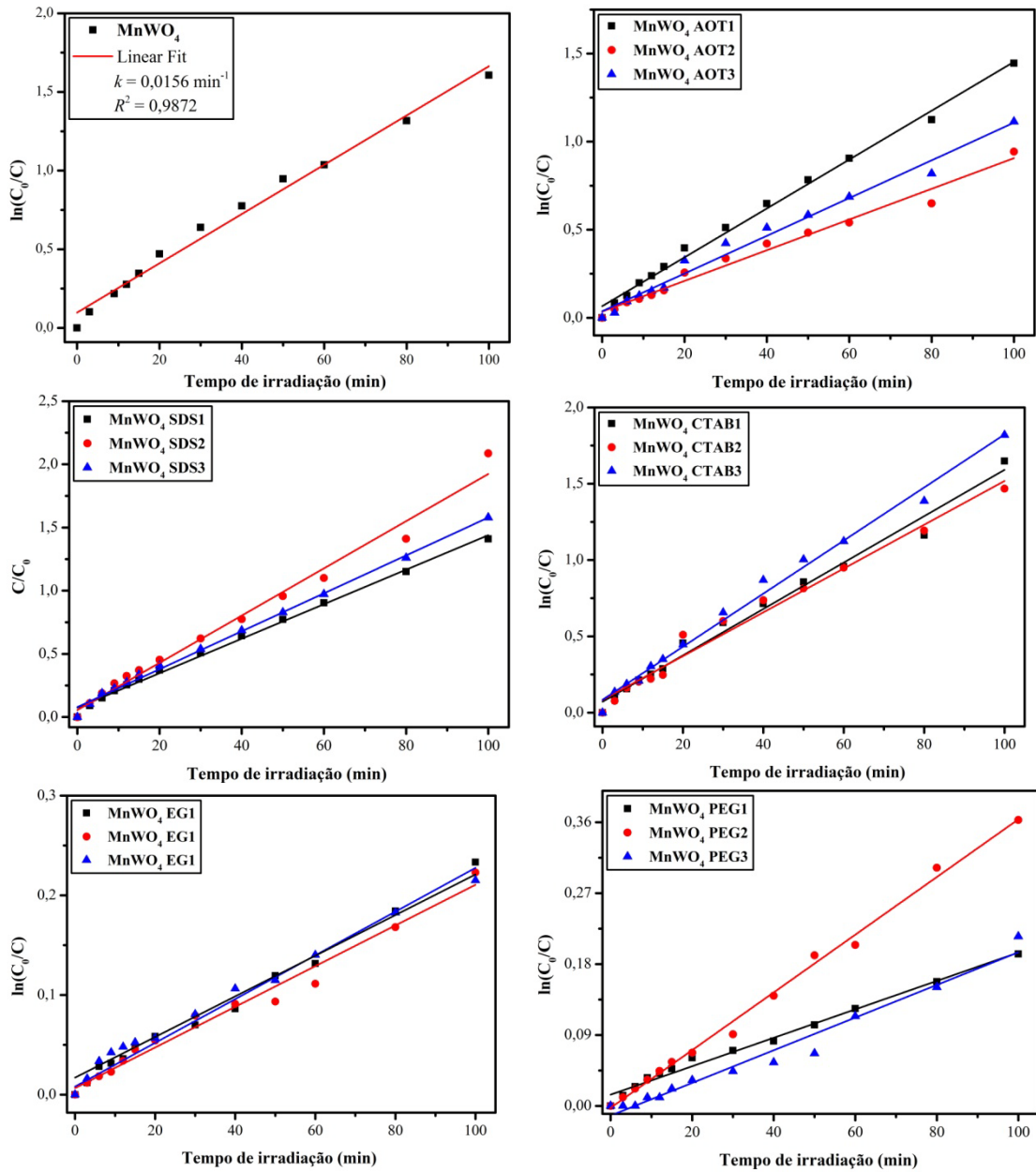


Apêndice 2C: Comparações de fotoluminescência de compostos de: (a-c) MnWO_4 e (d) FeWO_4 , EG.

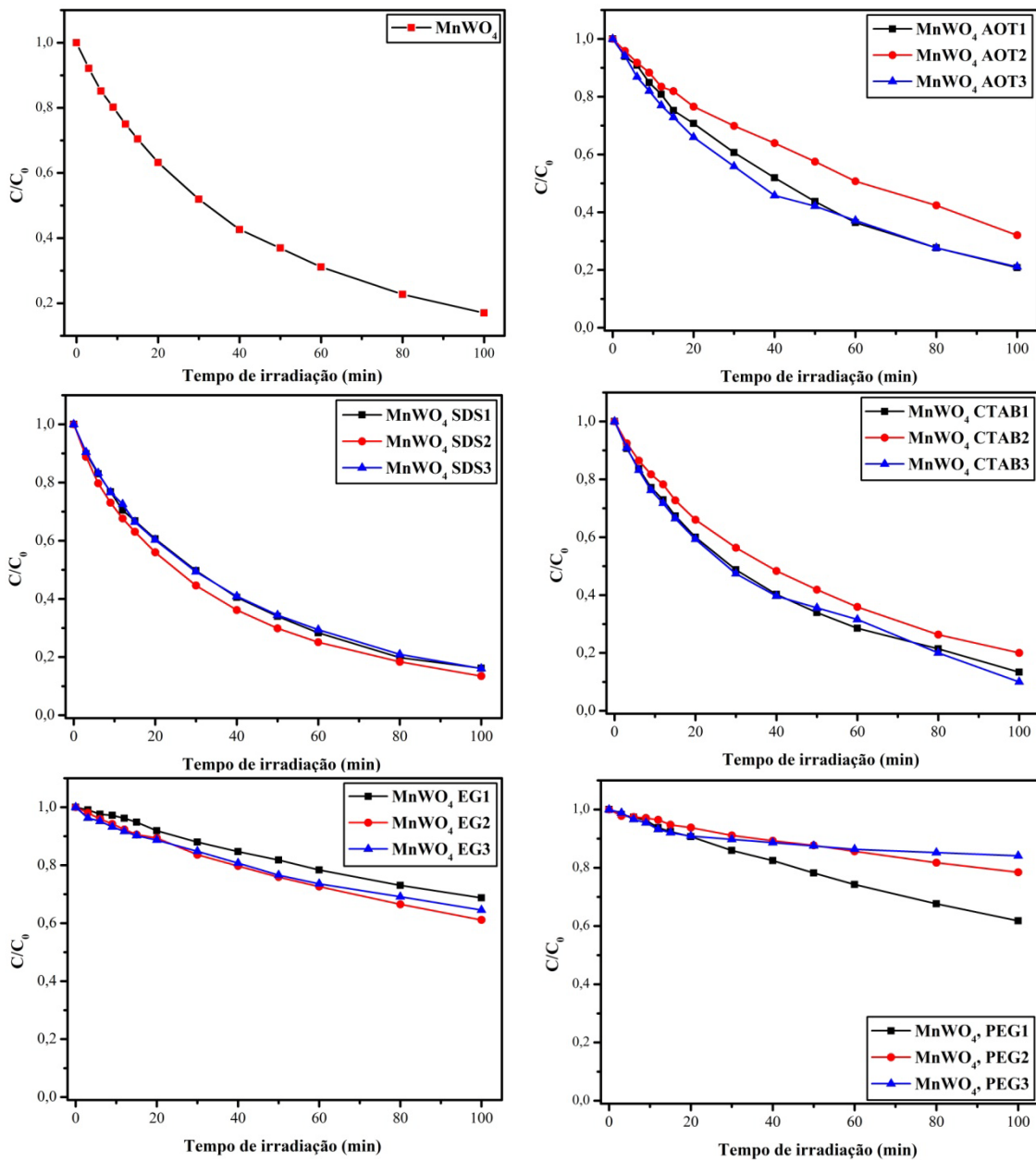
APÊNDICE D



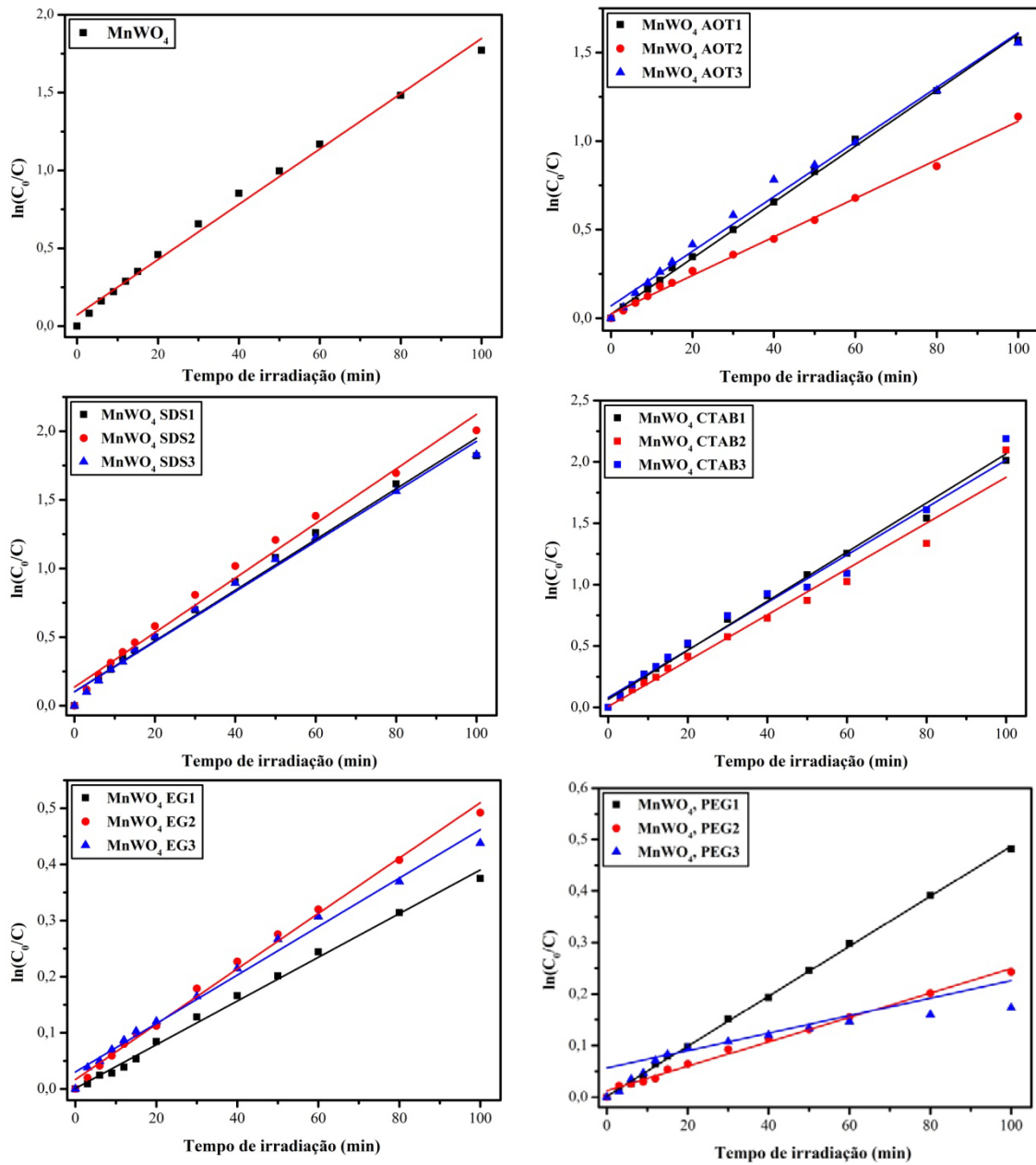
Apêndice 1D: Redução da concentração de Rh B em função do tempo com emprego de $MnWO_4$ como catalisador.



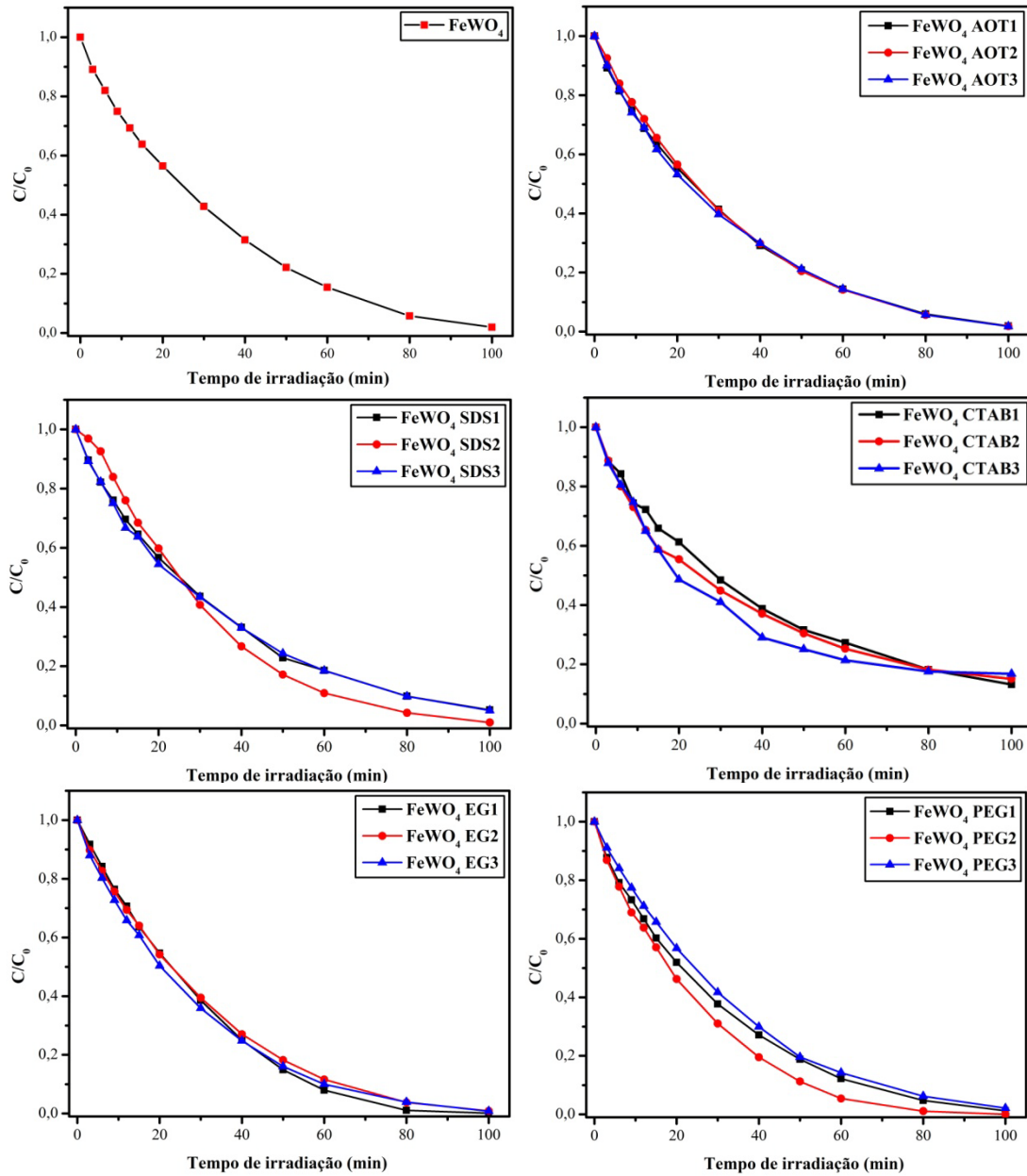
Apêndice 2D: Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de $MnWO_4$ como catalisador.



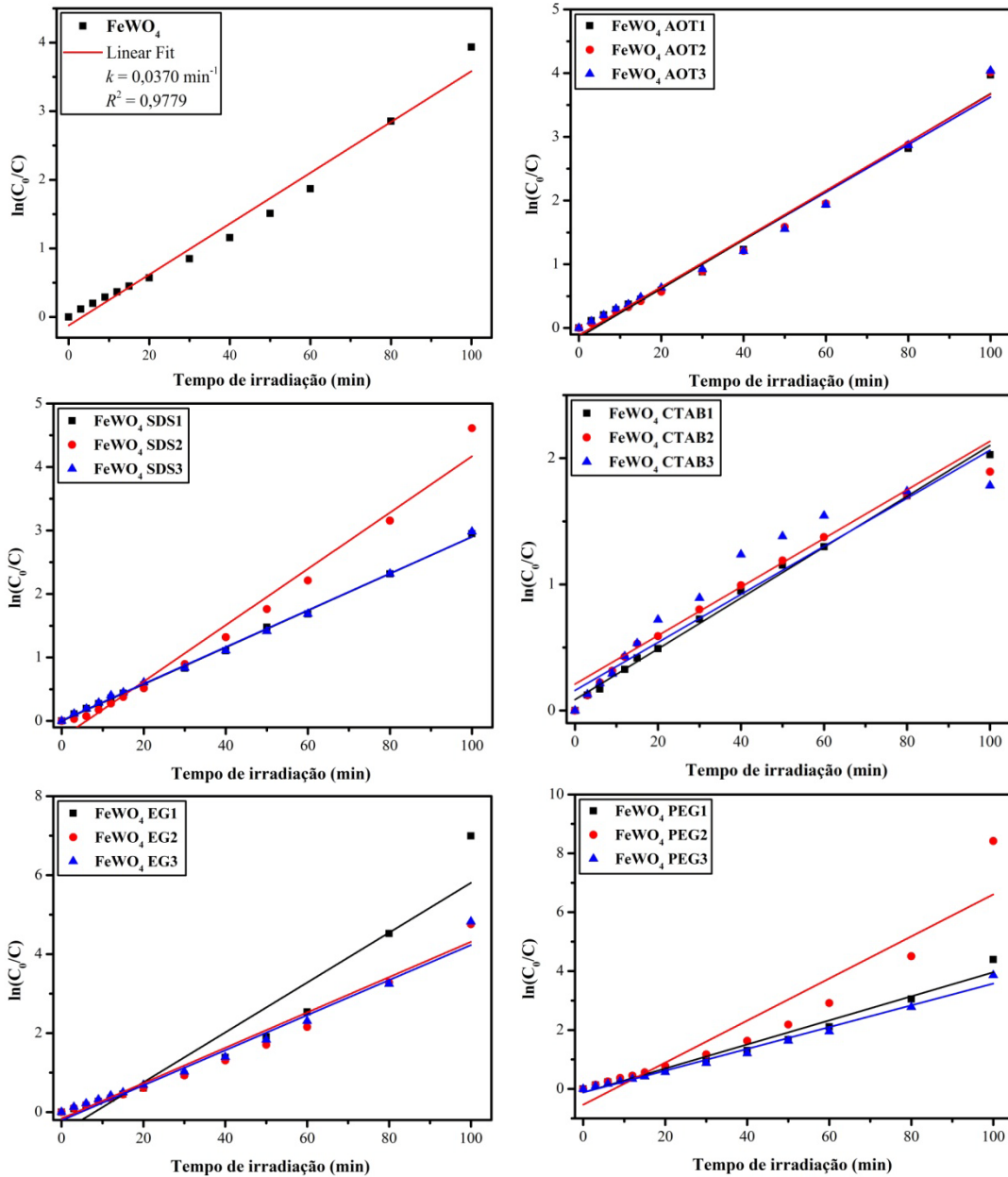
Apêndice 3D: Redução da concentração de Rh 6G em função do tempo com emprego de $MnWO_4$ como catalisador.



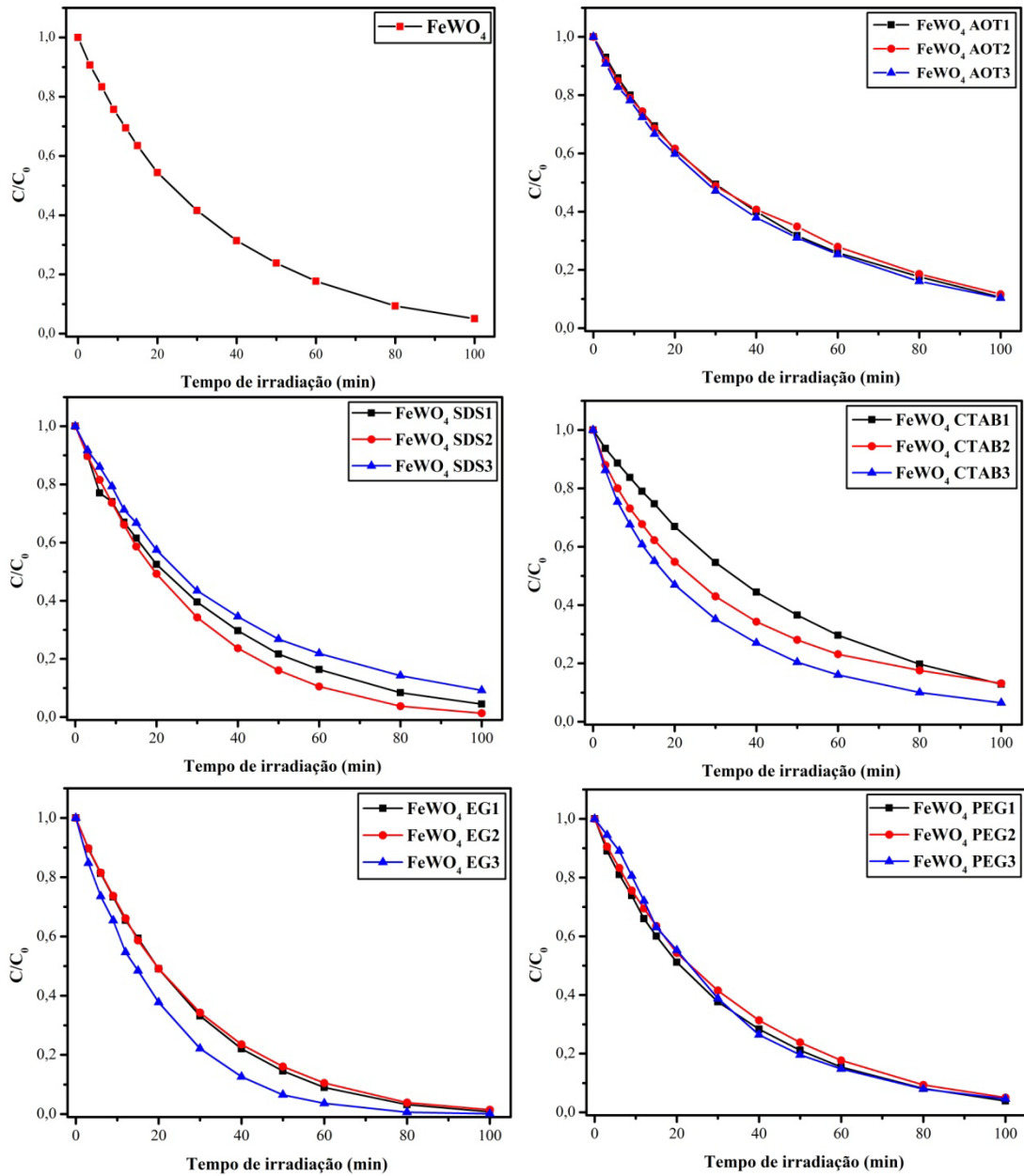
Apêndice 4D: Cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de Rh 6G com emprego de MnWO_4 como catalisador.



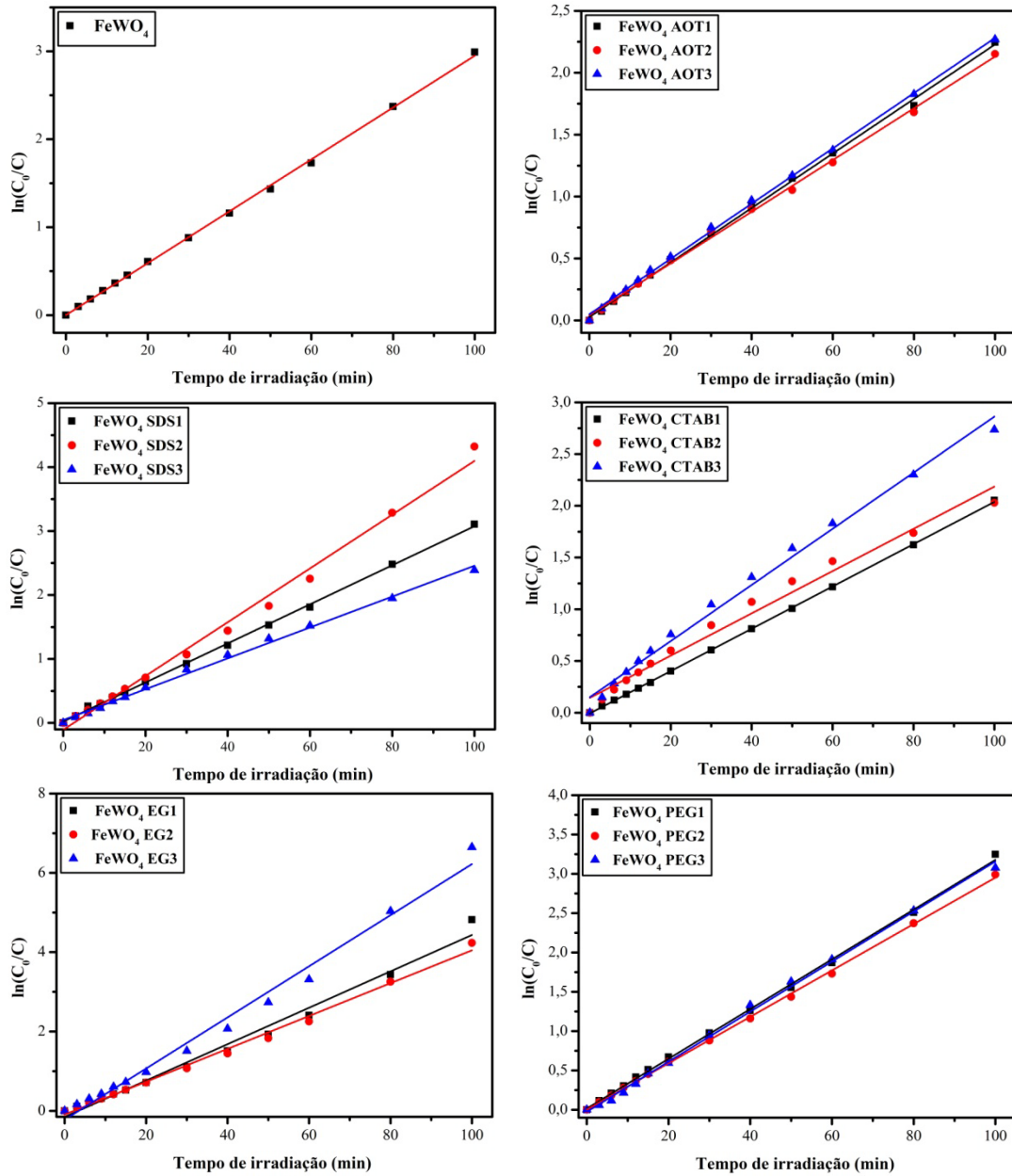
Apêndice 5D: Redução da concentração de Rh B em função do tempo com emprego de $FeWO_4$ como catalisador.



Apêndice 6D: Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de FeWO_4 como catalisador.



Apêndice 7D: Redução da concentração de Rh 6G em função do tempo com emprego de $FeWO_4$ como catalisador.



Apêndice 8D: Cinética de primeira ordem da degradação de Rh 6G com emprego de FeWO₄ como catalisador.