UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4

AMANDA CAROLINA SOARES JUCÁ

ORIENTADOR(A): PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE

Teresina – PI
2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4

AMANDA CAROLINA SOARES JUCÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.
Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Teresina – PI

2020

Ficha catalográfica

Estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4

AMANDA CAROLINA SOARES JUCÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 28 de Setembro de 2020.

Membros da Banca:

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

(Presidente da Banca – UESPI)

Prof(a). Dr(a). Josy Anteveli Osajima Furtini

(Membro Titular – UFPI)

Beneilde Cabral Moraes

Prof(a). Dr(a). Beneilde Cabral Moraes

(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2020

À minha base: Meus pais Augusto e Francinete

AGRADECIMENTOS

- A Deus pelo o dom da vida, sabedoria, por poder alcançar mais essa conquista em minha vida, e não ter permitido desistir mesmo quando tudo parecia difícil.
- A minha família, em especial aos meus pais, Augusto e Francinete, pelos ensinamentos, amor, incentivos, carinho, atenção, por permanecerem sempre ao meu lado em cada etapa. Sem isso nada teria sido possível.
- Ao meu namorado Herbert, por todo amor, carinho, paciência e compreensão. Obrigada por sempre ter acreditado em mim e ter me ajudado a sempre persistir.
- Ao professor Dr. Laécio Santos Cavalcante, pela orientação, ensinamentos e oportunidade de realização deste trabalho, contribuindo para a minha formação profissional.
- Aos meus queridos amigos, João Paulo, Henrique, Yáscara, Priscila, Ester, Vitória e Joseíta pela ajuda, descontração, conversas. Com vocês os dias no laboratório se tornavam mais leves e felizes.
- Aos laboratórios: GERATEC/UESPI; LIMAV/UFPI, CETEM e UFSCar pela realização de parte das medidas experimentais.
- UESPI pela oportunidade de fazer o mestrado; e a FAPEPI/CAPES pela concessão da bolsa da estudos.

´´O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes``.

(*Cora Coralina)*

RESUMO

JUCÁ, A.C.S. **Estrutura, Morfologia e propriedades fotocatalíticas da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4.** 2020. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Nesta dissertação, relata-se a obtenção de um fotocatalisador alternativo e de baixo custo para a degradação do corante orgânico do tipo catiônico Rodamina B (RhB) utilizando a argila Palygorskita (PAL) e nanocristais de α-Ag_2WO_4 (nanocristais de α-AWO). A argila PAL foi coletada, purificada com peróxido de hidrogênio e tratada termicamente a 500 ºC por 2 h, designada como (PAL-500), enquanto os nanocristais α-AWO foram sintetizados pelo método de precipitação controlada assistida com ácido cítrico como agente quelante para formar o citrato de prata, reduzindo desta forma a taxa de nucleação e diminuindo do tamanho médio dos cristais. A argila PAL-500 foi modificada com 30% de nanocristais de α-AWO, designada como (argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO) foram obtidas através do método de impregnação com ultrassom. As suas estruturas foram analisadas por padrões de difração de raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TR), enquanto a composição química elementar, morfologia e comportamento óptico foram investigados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis). Os padrões DRX indicam que a argila PAL-500 exibe uma estrutura monoclínica (majoritária), os nanocristais de α-AWO apresentam uma estrutura ortorrômbica, enquanto a argila PAL-500/30% de nanocristais de α-AWO exibe ambas as fases. Os espectros Raman e IV-TR mostram a presença de modos vibracionais ativos referentes às estruturas monoclínicas e ortorrômbicas identificadas. Os dados de FRX comprovam a presença dos metais (Mg, Al, Si, Mn, Fe, Ag e W) dos compostos relacionados com a argila PAL-500, nanocristais de α-AWO e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO. As imagens MEV-EC mostram a presença de várias fibras com a forma de agulhas a para argila PAL-500, os nanocristais de α-AWO mostraram os vários aglomerados em forma de hastes, enquanto a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO mostraram a presença de nanocristais em forma de hastes distribuídos na superfície das fibras. Quanto os espectros UV-Vis exibiram um intervalo de energia óptica para a argila PAL-500, nanocristais de α-AWO, e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO de 2,26, 3,17 e 2.46 eV, respectivamente. Os testes catalíticos para a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO apresentaram resultados significativos, apresentando desempenho fotocatalítico de 79% de degradação do corante RhB em 100 min sob luz UV-C e valor cinético cerca de 16 vezes maior, quando comparado a argila PAL-500.

Palavras-chave: Argila Palygorskita, α-Ag_2WO_4, Método de impregnação, Gap óptico, Fotocatálise.

ABSTRACT

JUCÁ, A.C.S. **Structure, morphology and photocatalytic properties of Palygorskite clay modified with α-Ag_2WO_4 nanocrystals.** 2020. 81 p. Dissertation (Master in Chemistry) - State University of Piauí. Teresina.

In this dissertation, we report the obtaining of an alternative and low cost photocatalyst for the degradation of the cationic-type organic dye of Rhodamine B (RhB) using Palygorskite (PAL) clay and α-Ag_2WO_4 nanocrystals (α-AWO nanocrystals). PAL clay was collected, purified with hydrogen peroxide and heat treated at 500 ºC for 2 h, designated as (PAL-500), while α-AWO nanocrystals were synthesized by the controlled precipitation method with citric acid as a chelating agent for form silver citrate, thereby reducing the nucleation rate and decreasing the average crystal size. The PAL-500 clay was modified with 30% nanocrystals of α-AWO, deseginated as (PAL-500 clay/30% α-AWO nanocrystals) were obtained through the ultrasound impregnation method. Their structures were analyzed by X-ray diffraction patterns (XRD), Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), while the elemental chemical composition, morphology and optical behavior were investigated by X-ray fluorescence (XRF), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and diffuse reflectance spectroscopy in ultraviolet-visible (UV-Vis). XRD patterns indicate that PAL-500 clay exhibits a monoclinic (majority) structure, α-AWO nanocrystals have an orthorhombic structure, while PAL-500/30% α-AWO nanocrystals exhibit both phases. The Raman and FT-IR spectra show the presence of active vibrational modes referring to the identified monoclinic and orthorhombic structures. XRF data confirm the presence of metals (Mg, Al, Si, Mn, Fe, Ag and W) of compounds related to PAL-500 clay, α-AWO nanocrystals and PAL-500 clay/30% α-AWO nanocrystals. The (FE-SEM) images show the presence of several fibers in the form of needles for PAL-500 clays, the AWO nanocrystals showed the various agglomerates in the form of rods, while the PAL-500 clay/30% α-AWO nanocrystals showed the presence of nanocrystals in the form of rods distributed on the surface of the fibers. When the UV-Vis spectra showed an optical energy range for PAL-500 clay, α-AWO nanocrystals, and PAL-500clay/30% α-AWO nanocrystals of 2.26, 3.17 and 2.46 eV, respectively. The catalytic tests for the PAL-500clay/30% α-AWO nanocrystals showed significant results, showing a photocatalytic performance of 79% degradation of RhB dye in 100 min under UV-C light and kinetic value about 16 times higher, when compared to PAL-500 clay.

Keywords: Palygorskite clay, α-Ag_2WO_4, Impregnation method, Optical Gap, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular do corante Rodamina B 23

Figura 2.2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida. 26

Figura 2.3. Representação de: a) Tetraédros e Camada Tetraédrica (b) Octaédros e Camada Octaédrica 28

Figura 2.4. Estrutura da Palygorskita e representação esquemática de seus canais zeolíticos 31

Figura 2.5. Representação esquemática da célula unitária dos cristais de α-Ag_2WO_4 33

Figura 3.1. Fluxograma geral do preparo e ativação térmica da argila Palygorskita (argila PAL-500) 37

Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos nanocristais de α-Ag_2WO_4 (α-AWO) pelo método de precipitação controlada. 38

Figura 3.3. Fluxograma de síntese da argila PAL-500/x. nanocristais de α- AWO (x= 10%, 20%, 30% ,40%) pelo método de impregnação**.** 39

Figura 3.4. Representação esquemática do processo de fotodegradação.....43

Figura 4.1. Padrões de DRX para (a) argila PAL-500, (b) nanocristais de α- AWO, (c) argila PAL-500 /30% nanocristais de α- AWO**.**.....44

Figura 4.2. Representação esquemática das células unitárias, poliedros de coordenação e simetria de todos os clusters presentes na argila PAL-500 tais como: (a) $[(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8]$, (b) SiO_2, (c) $[(Mg_{1,7}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}]$, (d) $(Fe_3Mg_7Si_5O_{18})$, (e) β-MnO_2 e (f) cristais de α-Ag_2WO_4**.** 47

Figura 4.3. Espectros de Raman das amostras. (a) argila PAL-500, (b) nanocristais de α-AWO, (c) argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO.....50

Figura 4.4. Espectros de FT-IR das amostras. (a) argila PAL-500, (b) nanocristais de α-AWO, (c) argila PAL-500 /30% nanocristais de α- AWO.....53

Figura 4.5. Composição química elementar estimada por FRX das amostras. a) argila PAL-500, b) nanocristais de α-AWO, c) argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO. 56

Figura 4.6. Micrografias de MEV-EC das amostras:(a) argila PAL-500, (b) nanocristais de α-AWO, (c) argila PAL-500/ 10% nanocristais de α-AWO, (d) argila PAL-500/ 20% nanocristais de α-AWO, (e) argila PAL-500/ 30% nanocristais de α- AWO e (f) argila PAL-500/ 40% nanocristais de α-AWO.. 58

Figura 4.7. Espectro UV-Vis das amostras. a) argila PAL-500, b) nanocristais de α-AWO c) argila PAL-500/30% nanocristais de α- AWO.. 60

Figura 4.8. Curva de decaimento relativo da concentração do corante RhB no decorrer do tempo da (a) Fotólise, argila PAL-500, nanocristais de α-AWO, argila PAL-500 /10% nanocristais de α-AWO, argila PAL-500/20% nanocristais de α-AWO, argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO, argila PAL-500/40% nanocristais de α-AWO, (b) eficiência de degradação das amostras (c) perfis cinéticos de fotodegradação.... 61

Figura 4.9. Mecanismo fotocatalítico proposto para a degradação da RhB utilizando a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO sob iluminação UV-C.. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Sistema de geração de radicais hidroxilas dos POAs. 25

Tabela 2.2. Argilas utilizadas como suportes catalíticos e seus respectivos poluentes orgânicos degradados.. 30

Tabela 2.3. Métodos de síntese utilizados para a obtenção de cristais de e/ou nanocristais de α-Ag_2WO_4. 35

Tabela 4.1. Bandas e modos Raman observados no espectro da argila PAL-500..... 51

Tabela 4.2. Bandas e modos Raman observados no espectro dos nanocristais de α-AWO.. 52

Tabela 4.3. Bandas IR observadas no espectro da argila PAL-500..... 54

Tabela 4.4. Bandas IR observadas no espectro dos nanocristais de α-AWO..... 55

Tabela 4.5. Valores das constantes cinéticas k na degradação da RhB utilizando a argila PAL-500, nanocristais de α-AWO e argila PAL-500/x. nanocristais de α- AWO com (x=10%, 20%, 30%, 40%) 64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α – Alfa

β - Beta

γ - Gama

Å – Ångström

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil

α-AWO – Nanocristais de alfa tungstato de prata

Ag – Prata

$AgNO_3$ – Nitrato de Prata

AIPEA – Comité International Pour l´étude dês Argiles

Al– Alumínio

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

C_3H_6O – Acetona

$C_6H_8O_7$ – Ácido Cítrico

Cit-Ag – Citrato de prata

Co – Concentração inicial da solução

CO_2 – Dióxido de carbono

Ct – Concentração da solução medida

DRX – Difração de Raio-X

Egap – Energia de banda proibida

e^- - Elétron

h^+ – Buraco

eV – Elétron Volt

Fe – Ferro

FCH - Fotocatálise Heterogênea

FRX – Espectrometria de fluorescência de Raio- X

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier)

H_2O – Água

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

hv – Energia do fóton

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

IR - Infra Red (Infra vermelho)

kHz - Kilo Hertz

MEV-EC – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

Mn – Manganês

Mw - Megawatt

$Na_2WO_4.2H_2O$ – Tungstato de sódio dihidratado

NH_4OH – Hidróxido de Amônio

nm – Nanômetro

OH – Hidroxila

O_2^2 – Radical superóxido

HO• - Radical Hidroxila

$HO_2^{\bullet}$ - Radical Hidroperoxil

PAL-500 – Palygorskita tratada a 500°

PAL-500/30% nanocristais de α-AWO – Argila PAL-500 modificada com 30 % de nanocristais de α-Ag_2WO_4

POAs – Processos oxidativos avançados

RhB – Rodamina B

Si – Silício

TiO_2 – Dióxido de Titânio

UV-Vis – Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível

ZnO – Óxido de Zinco

ZrO_2 – Dióxido de Zircônio

W – Tungstênio

WO_3 – Trióxido de tungstênio

W1, W2, W3-Átomos de tungstênios 1, 2 e 3, respectivamente.

Ag1, Ag2, Ag3, Ag4, Ag5, Ag6 - Átomos de prata 1 a 6, respectivamente.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....17

1.4 Objetivos 20

1.4.1 Gerais 20

1.4.2 Específicos 20

CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO 21

2.1 Poluição dos Recursos Hídricos.....21

2.1.1 Contaminação da água por efluentes industriais têxteis 21

2.1.2 Rodamina B (RhB) 23

2.2 Tratamento de efluentes industriais 24

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....24

2.2.2 Fotocatálise Heterogênea (FCH) 25

2.3 Alternativas de Suportes para catalisadores 27

2.3.1 Argilas 27

2.4 Palygorskita.....30

2.5Tungstato de Prata, Estrutura Cristalina e Propriedades 33

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL 36

3.1 Materiais e reagentes utilizados.....36

3.2 Procedimento Experimental 36

3.2.1 Preparo e Ativação Térmica da Palygorskita.....36

3.2.2 Síntese dos Nanocristais de α-Ag_2WO_4 37

3.2.3 Preparo da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4.....39

3.3 Caracterização da Argila PAL-500, Nanocristais de α-AWO e da Argila PAL-500/ 30% nanocristais de α-AWO. 40

3.3.1 Difração de raios - X (DRX).....40

3.3.2 Representação das células unitárias, simetria, geometria e coordenação dos clusters presentes na argila PAL-500 e do cristal α-Ag_2WO_4. 40

3.3.3 Espectroscopia Raman 40

3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Forrier (FT-IR) 40

3.3.5 Espectrometria de Fluorescência de raios- X (FRX) 41

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).....41
3.3.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e no visível (UV-Vis) 41
3.3.8 Ensaio fotocatalítico 42
3.3.8.1 Ensaio de fotólise 42
3.3.8.2 Ensaio de fotocatálise 43
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....44
4.1 Difração de Raios- X (DRX) 44
4.2 Representação das células unitárias, simetria, geometria e coordenação dos clusters presentes na argila PAL-500 e do cristal α-Ag_2WO_4. 46
4.3 Espectroscopia Raman 49
4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Forrier (FT-IR) 53
4.5 Espectrometria de Fluorescência de raios- X.....55
4.6 Microscopia eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV - EC) 57
4.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e no visível (UV-Vis) 59
4.8 Atividade Fotocatalítica 61
4.9 Possível Mecanismo Fotocatalítico 64
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....67
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....69
APÊNDICE A- DESLOCAMENTO DOS PICOS DE DRX 81

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Na área ambiental há uma grande preocupação em relação aos contaminantes orgânicos descartados em águas subterrâneas, rios e lagos sem o devido tratamento pelas indústrias de papéis, curtumes e principalmente têxteis[1, 2]. Os contaminantes orgânicos provenientes de corantes têxteis industriais são um dos maiores poluentes dos ambientes aquáticos, estes causam sérios problemas ao meio ambiente uma vez que apresentam potencial carcinogênico, tóxico e não biodegradáveis[3]. Além disso, possuem a capacidade de afetar diretamente a fotossíntese, pois impedem a penetração da luz no meio aquático, ocasionando assim uma diminuição da demanda química de oxigênio na água e como consequência levando a morte das espécies vivas que lá habitam [4].

Dessa forma, a fim de remediar os problemas causados por esses contaminantes, diversas técnicas e processos vêm sendo empregados, tais como filtração, adsorção, coagulação e os processos oxidativos avançados (POAS) [5,6,7]. Atualmente fotocatálise heterogênea um (POA), vem ganhando bastante atenção, principalmente pelo seu potencial de tratamento de águas contaminadas, baseado na aceleração de uma foto-reação na presença de um catalisador semicondutor, tendo como principais resultantes das reações químicas de oxi-redução os radicais hidroxilas (•OH) na banda de valência (BV) e os radicais superóxidos ($\bullet O_2^{2-}$) na banda de condução (BC) que são responsáveis pela degradação e conversão de tais contaminantes em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O)[8,9].

Muitos semicondutores óxidos vêm sendo aplicados no processo de fotocatálise heterogênea dentre estes podemos citar o óxido de zinco (ZnO)[10], dióxido de titânio (TiO_2) [11], dióxido de zircônio (ZrO_2) [12], e trióxido de tungsténio (WO_3) [13]. Nos últimos anos, os cristais e nanocristais de tungstato de prata (Ag_2WO_4) ganharam muito destaque no meio científico devido suas propriedades multieletrônicas[14]. Estes cristais exibem três polimorfos, a fase alfa (α) está relacionada com a estrutura

ortorrômbica com o grupo espacial (*Pn*2*n*) e grupo pontual de simetria (C_{2v}^{10}), a fase beta (β) à estrutura hexagonal com grupo espacial (*P*63/*m*) e grupo pontual de simetria (C_{6h}^{6}), e a fase gama (γ) é atribuída à estrutura cúbica do tipo spinel com o grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) e grupo pontual de simetria (O_h^7) [15-19]. Dentre as diferentes estruturas eletrônicas citadas, a fase alfa deste material vem sendo amplamente investigada na literatura, uma vez que apresenta características favoráveis como, boa estabilidade, baixa toxicidade, além de ótimas propriedades fotocatalíticas[20-22], bactericidas[23] e sensoras[24]. Contudo, assim como outros semicondutores aplicáveis em fotocatálise, os seus precursores possuem custos de aquisição elevados, o que limita suas aplicações práticas em largas escalas [25,26].

Desse modo, a comunidade científica em busca de novos materiais de baixo custo benefício, fácil obtenção e eficiência em degradação de poluentes, tem estudado matrizes minerais (por exemplo, argilas) como suporte catalítico para tais semicondutores, por razão de sua ocorrência natural, seu baixo custo, e suas importantes propriedades superficiais como, alto poder adsortivo, alto volume de poros, elevada área superficial [27-29]. Além disso, a literatura ainda reporta a sua capacidade de redução da taxa de recombinação dos semicondutores, o que torna tais materiais promissores para tal aplicação. Dentre as matrizes de minerais argilosos utilizadas como suporte para o melhoramento fotocatalítico destaca-se a argila Palygorskita, um filossilicato de magnésio com composição química de célula unitária teórica $Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$ encontrado no solo das regiões áridas e semiáridas do mundo em grandes quantidades no Sudeste dos Estados Unidos, México, Alemanha, Senegal, e Nordeste do Brasil [30-32].

Esta argila natural tem atraído muita atenção da comunidade científica devido às suas características morfológicas particulares, tais como a microfibra. Além disso, sua alta estabilidade química/física, alta porosidade, alta área de superfície específica e alto poder adsorvente[31,32]. Recentemente, esta argila tem sido bem relatada na literatura como uma promissora matriz candidata para utilização como suporte e imobilizador de catalisadores para remoção de poluentes orgânicos em diferentes sistemas, tais como TiO_2-CdS/PAL clay[33], BiOI/PAL clay[34], α-$AgVO_3$/PAL clay[35] entre outros.

Diante o exposto, este trabalho apresenta o tratamento e a síntese da Palygorskita, dos nanocristais de α-Ag_2WO_4, bem como da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4 pelo método de impregnação. Além disso,

são apresentadas investigações sobre suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, bem como catalíticas para a degradação do corante catiônico Rodamina B como um modelo poluente sob luz UV-C.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar as propriedades estruturais, morfológicas bem como a atividade fotocatalítica da Palygorskita, dos nanocristais de α–Ag_2WO_4 e da Palygorskita modificada com nanocristais de α–Ag_2WO_4 na degradação de corante orgânico Rodamina B.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Purificar e tratar termicamente a argila Palygorskita;
- Sintetizar nanocristais de α–Ag_2WO_4 pelo método de precipitação controlada;
- Modificar a argila Palygorskita com nanocristais de α–Ag_2WO_4 pelo método de impregnação;
- Investigar as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas da Palygorskita, dos nanocristais de α–Ag_2WO_4 e da Palygorskita modificada com os nanocristais de α–Ag_2WO_4 por diferentes técnicas de caracterizações;
- Avaliar a atividade fotocatalítica da Palygorskita, dos nanocristais de α–Ag_2WO_4 e da Palygorskita modificada com os nanocristais de α–Ag_2WO_4 na degradação da solução do corante Rodamina B.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição dos recursos hídricos

A água é considerada um dos recursos naturais e fundamentais para a sobrevivência de todos os seres. Encontra-se disponível em abundância no planeta Terra, porém, apenas uma porção desta encontra-se sob a forma de água doce. Nas últimas décadas, a sua poluição, mais conhecida como poluição hídrica, vem despertando grandes preocupações, principalmente por conta da vulnerabilidade causada nos ambientes aquáticos, sua capacidade de afetar as águas superficiais e subterrâneas, bem como de reduzir suas condições básicas de qualidade, comprometendo a fauna, flora e atividades dependentes deste recurso natural [36,37].

A poluição hídrica está relacionada proporcionalmente ao crescimento desenfreado da população, da urbanização e especialmente das atividades industriais, que necessitam cada vez mais de água para exercer suas funções básicas, tendo como principal consequência descartes de contaminantes em corpos hídricos, provocando assim, grandes impactos ambientais aos ecossistemas aquáticos[38]. Dentre estes contaminantes podemos destacar os pesticidas, herbicidas, fungicidas, corantes, dentre outros [39,40].

Dentre as atividades que favorecem a poluição das águas, destacam-se as indústrias de setor têxtil, uma vez caracterizada pelo seu alto volume de efluentes gerados, estes de baixa degrabilidade, coloração intensa e presença de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas capazes de causar sérios impactos nos ecossistemas aquáticos [41].

2.1.1 Contaminação da água por efluentes industriais têxteis

A indústria têxtil por muito tempo vem sendo considerada uma atividade fundamental para a economia, tendo em vista o surgimento constante de novas tendências, principalmente no setor da moda. No Brasil, este setor, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil – ABIT (2019) é caracterizado por ser um dos

maiores empregadores na indústria de transformação, além de possuir grande valor econômico, faturando cerca de 48,3 bilhões de dólares ao ano[42]. Porém, mesmo com estes benefícios econômicos, este setor é avaliado como um dos que mais consomem água quando comparado a outros no ramo industrial, uma vez que a água empregada na indústria têxtil é utilizada basicamente em todos os processos de beneficiamento dentro da indústria, tendo desde a função de transporte de compostos químicos nos processos, à eliminação de produtos indesejáveis remanescentes nos substratos têxteis[38, 41,43].

Segundo Ferreira et al.[44] a maior quantidade de água utilizada por este setor, está relacionada ao processo de tingimento e acabamento que utilizam quantidades consideráveis de água, aproximadamente 20 a 70 m^3 de água por quilograma (kg) de tecido, gerando assim uma grande quantidade de efluentes líquidos. Muitos destes efluentes gerados, são caracterizados por serem demasiadamente coloridos, em razão da presença de corantes não fixados nas fibras dos tecidos ao longo do processo de tingimento, bem como da presença de contaminantes complexos, resistentes e persistentes a processos de biodegradação [38,45].

Os corantes encontram-se entre os efluentes mais conhecidos no meio científico, estes podem ser definidos como compostos orgânicos insaturados que apresentam um a dois grupos cromóforos, estes grupos, responsáveis pela cor determinante do corante ao absorver radiação eletromagnética[38]. Dentre os principais grupos cromóforos podem ser destacados os azos, ftalocianina, triarilmetano entre outros[46].

O alto poder contaminante destes corantes muitas vezes encontra-se associado à sua estrutura química em decorrência de suas estruturas aromáticas complexas, alta estabilidade, coloração e por serem altamente tóxicos, não biodegradáveis e carcinogênicos[47]. Assim, estes, quando descartados nos ambientes aquáticos sem tratamento prévio, são capazes causar desequilíbrios aos ecossistemas, principalmente ao aquático, diminuindo a transparência da água e impedindo a penetração de luz solar, interferindo diretamente no processo de fotossíntese do meio, na qualidade da água, e prejudicando os seres que dela dependem [37,46,48].

2.1.2 Rodamina B (RhB)

Dentre os corantes aplicados na indústria, a Rodamina B (RhB) ou cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 –xantenilideno – dietilamônio (figura 2.1) é bastante utilizada em decorrência de suas inúmeras aplicabilidades industriais. Entretanto é um dos corantes que mais tem despertado atenção devido suas questões toxicológicas e mutagênicas[49,50].

O corante Rodamina B possui fórmula molecular $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, massa molar 479,02 g/mol e solubilidade em água de 15 g/L[51]. É classificado como um corante catiônico, pertencente da classe dos Xantenos, fluorescente, solúvel em água e álcoois (metanol e etanol), de coloração rosa intensa quando em solução aquosa, e absorção máxima de comprimentos de onda entre 542 a 444 nm[51,52]. Trata-se de um corante amplamente utilizado nas indústrias de tinturaria de tecidos, papéis, madeira, cartuchos, toners bem como nas alimentícias para animais[52,53].

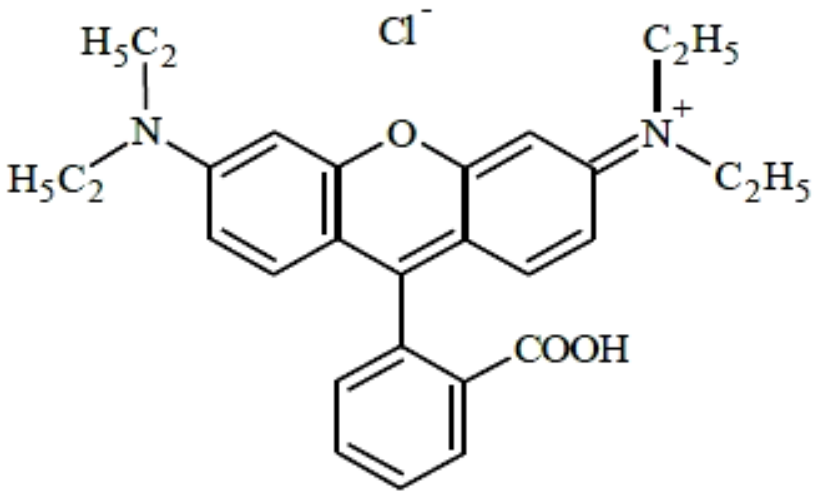


Figura 2.1. Estrutura molecular do corante Rodamina B. Nobre, 2017[53].

Segundo estudos científicos[56,57], este corante apresenta difícil biodegrabilidade e fotodegradação, em decorrência de sua alta estabilidade e estrutura complexa, apresentando assim, sérios ricos aos ambientes aquáticos quando descartados de forma inapropriada. Dentre os riscos causados pelo descarte deste corante nestes ambientes, podemos citar os efeitos carcinogênicos, a mutagenicidade e a toxicidade crônica em seres humanos e animais, pois uma vez ingerido torna-se capaz de provocar irritações cutâneas, oculares, além de complicações respiratórias e náuseas.

Diante de tais fatores, se fez necessário o uso de pesquisas e tratamentos cada vez mais desenvolvidos que envolvessem a degradação deste corante e outros prejudiciais ao ambiente e aos seres vivos[56-57].

2.2 Tratamentos de efluentes industriais

Em busca da remediação dos problemas ambientais aquáticos causados por efluentes têxteis industriais derivados de resíduos de corantes como a RhB, métodos convencionais de tratamento são utilizados. Dentre estes, os geralmente empregados são os biológicos e físico-químicos. Todavia, pesquisas realizadas mostram que tais tratamentos não são totalmente eficazes na degradação destes efluentes por possuírem certas limitações[57]. Tendo em vista a alta complexidade da estrutura química de alguns corantes, estes se tornam bastante resistentes a degradação pelo método biológico. Enquanto processos físico químicos como a filtração, a coagulação/ floculação, a adsorção com carvão ativado bem como a utilização de membranas, baseiam-se apenas na separação ou transferência de fase do contaminante, e não a sua degradação[8,57-58].

Dito isto, os POA's têm ganhando destaque na pesquisa e no desenvolvimento de técnicas para a degradação de poluentes persistentes, possibilitando assim o combate a crescente contaminação ao meio ambiente.

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POA´s) vem se mostrado um método alternativo, eficiente e de alta capacidade na degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas residuais, quando comparados aos métodos convencionais já existentes.[58]

Os POAs podem classificar-se em sistemas homogêneos (ocorrendo em sistema de uma única fase) e heterogêneos (ocorrendo em sistemas de mais de uma fase)[38]. Estes processos de modo geral baseiam-se na formação de espécies altamente reativas, capazes de atacar e mineralizar compostos orgânicos, ou seja, transformá-los em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos. Dentre as espécies formadas neste processo, podemos citar o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$). Este possui características importantes para uma boa eficiência de degradação de poluentes orgânicos, dentre estas podemos citar o seu elevado poder oxidante

(potencial redox 2,8V), alta reatividade e baixa seletividade, podendo assim reagir com uma gama de poluentes orgânicos e degradá-los [59-61].

Segundo Fioreze et al. [62] estes radicais hidroxilas tanto nos sistemas homogêneos quanto nos heterogêneos podem ser gerados por meio de algumas formas, como: reações oxidantes fortes, semicondutores, bem como na ausência ou presença de irradiação ultravioleta, como mostra a tabela 2.1.

Tabela 2.1. Sistema de geração de radicais hidroxilas dos POAs.

Sistemas	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	O_3/UV H_2O_2/UV Foto-Fenton O_3/H_2O_2/UV	O_3/HO- O_3/H_2O_2 Reativo de Fenton
Heterogêneos	Fotocatálise heterogênea (SC*/O_2/UV)	Elétron-Fenton

* Semicondutores
Adaptada de Fioreze et al.[62]

2.2.2 Fotocatálise Heterogênea (FCH)

Entre os processos oxidativos avançados heterogêneos, a fotocatálise heterogênea destaca-se por ser uma técnica consolidada ecológica, econômica e eficaz na aplicação de descontaminação de águas [49], eliminação de surfactantes[58], assim como no tratamento de esgoto sanitário[63]. Originou-se nos anos 70, com estudos realizados por Fujishima e Honda reportando o desenvolvimento da primeira célula eletroquímica para produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água, empregando eletrodos semicondutores [64].

Este processo baseia-se na fotoativação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico. Sendo este semicondutor definido como material caracterizado por duas bandas energéticas, uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) com uma região vazia entre estas, denominada banda proibida ´´*bandgap* ``(E_{BG}).[58,63]

De acordo com a literatura[64-68], o mecanismo de fotocatálise como demonstrado na figura 2.2, ocorre basicamente quando o semicondutor absorve uma fonte de luz (ultravioleta ou visível) maior ou igual à energia de banda proibida, dando origem aos pares elétron (e^-) /buraco (h^+). Quando este processo é eficiente os h^+ formados na BV podem reagir com os grupos hidroxilas (OH^-) e/ou com a água (H_2O) adsorvidos na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$). Já os elétrons (*e′*) na BC podem ser capturados pelas moléculas de oxigênio presentes no meio formando assim o radical superóxido (O_2^-). Com o passar do tempo, estes radicais formados são capazes de atacar as moléculas dos poluentes orgânicos degradando-as e transformando-as em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Porém, quando este processo de separação de cargas não é eficiente, as cargas fotogeradas pelo processo de irradiação podem sofrer recombinação interna, e assim dissipar energia em forma de calor, desativando o sistema e diminuindo assim a eficiência da degradação.

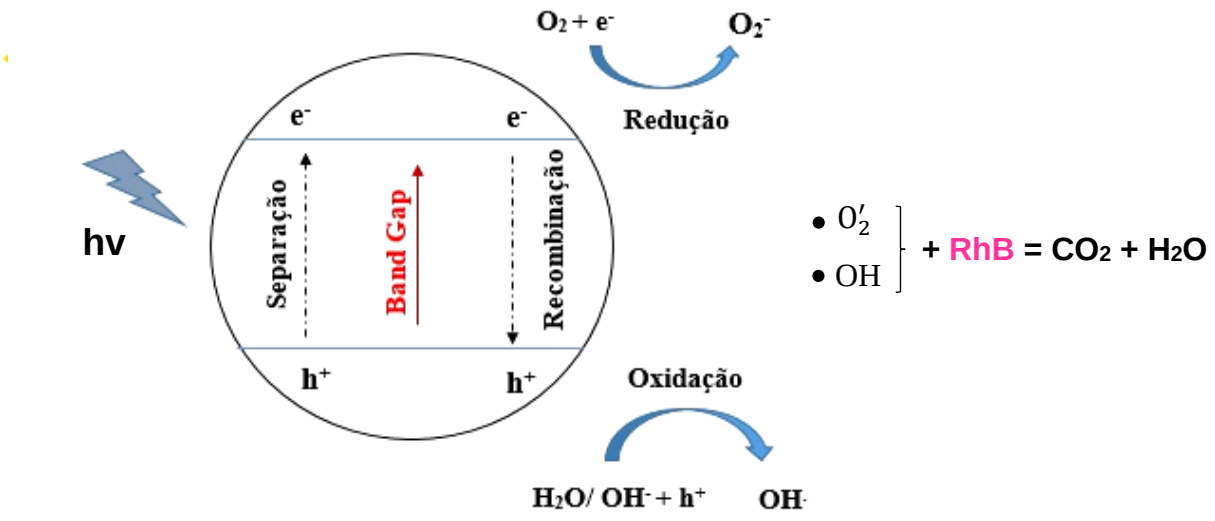


Figura 2.2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida. Adaptado de Costa, 2018[67].

2.3. Alternativa de Suportes para catalisadores

Muitos óxidos semicondutores vêm sendo utilizados no processo de fotocatálise heterogênea, dentre eles podemos destacar: ZnO[10], ZrO_2[12], WO_3[13], TiO_2[68] entre outros. Porém muitos destes semicondutores enfrentam algumas desvantagens que acabam prejudicando seus desempenhos catalíticos e suas aplicações práticas. Muitas destas desvantagens estão relacionadas a baixa área superficial, baixa adsorção, dificuldade de recuperação de pó no final das reações, problemas de agregação de partículas em solução, alta taxa de recombinação, assim como o alto custo dos precursores formadores destes catalisadores[68,69].

Dessa forma, tendo em vista tais desvantagens, o meio científico vem estudando métodos alternativos para solucionar tais problemas e possibilitar uma melhor aplicação na fotocatálise heterogênea. Dentre os métodos alternativos utilizados, podemos citar os suportes para semicondutores. Na literatura, é possível encontrar diversos suportes, tendo como os principais exemplos as sílicas porosas, biopolímeros, zeólitos, e as matrizes minerais (como argilas), sendo esta última uma das mais abordadas em estudos recentes. [70-73]

2.3.1 Argilas

Basicamente, a literatura[74, 75] define argila como um material inorgânico de ocorrência natural, terroso, e de granulometria fina com partículas inferiores a 2 µm, formados através do intemperismo de rochas ígneas, alteração hidrotérmica e por sedimentos marinhos. As argilas, são constituídas por argilominerais, podendo em sua composição possuir apenas um ou uma mistura de diversos destes. Além disso, na maioria das vezes, outros materiais também podem ser encontrados em sua composição, dentre estes podemos citar: matéria orgânica, sais solúveis, bem como impurezas como quartzo, carbonatos entre outras[74-76].

Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio (Al), magnésio (Mg) e ferro (Fe)[74]. Possuem estrutura cristalina em camadas (filossilicatos) constituídas por uma camada tetraédrica de óxido de silício (SiO_4), hexagonalmente ordenadas, associadas a uma monocamada octaédrica de hidróxidos de metais di e trivalentes como podemos observar na figura 2.3[76,77].

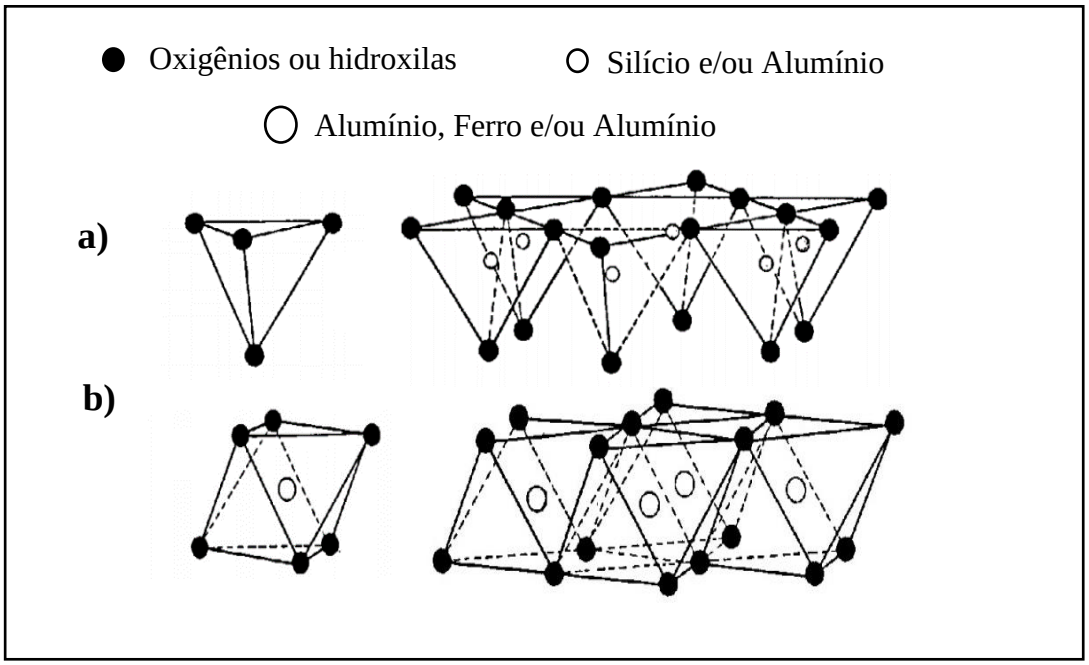


Figura 2.3. Representação de: a) Tetraédros e Camada Tetraédrica (b) Octaédros e Camada Octaédrica. Adaptado de AGUIAR et al 2002 [77].

Segundo o Comité International Pour l´étude dês Argiles (AIPEA) os argilominerais cristalinos são classificados em dois tipos: silicatos de estruturas fibrosas e silicatos de estruturas lamelares[74]. Os silicatos de estrutura fibrosa são formados por dois argilominerais: a sepiolita e a palygorskita (atapulgita). Já os silicatos de estruturas lamelares são divididos em dois grupos: os de camadas 1:1 e camadas 2:1. Os silicatos lamelares 1:1 ou TO são aqueles constituídos por uma camada tetraédrica e uma camada octaédrica, que se unem por meio do compartilhamento dos seus oxigênios estruturais, fazem parte dos silicatos de camadas 1:1 os grupos da caulinita e das sepertinas. Enquanto os silicatos lamelares 2:1 ou TOT são aqueles formados por duas camadas tetraédricas, ligadas por uma camada octaédrica central. Neste encontram-se os grupos das micas, vermiculitas, esmectitas, cloritas, bem como também o grupo da Palygorskita-Sepiolita[74, 77,78].

As camadas tetraédricas dos argilominerais geralmente são compostas por cátions Si^{4+}, podendo ser substituído por cátions Al^{3+} e ou Fe^{3+}. Já as camadas octaédricas apresentam cátions Al^{3+}, que podem ser substituídos por cátions Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li^{+}. Tais substituições, denominam-se substituições isomórficas, e são responsáveis pelos excessos de cargas elétricas negativas nas superfícies dos argilominerais, respectivamente[79, 80]. De acordo com Brigatti et al.[79] os argilominerais

lamelares do tipo 2:1 (TOT), quando comparados aos do tipo 1:1 (TO) possuem uma maior probabilidade de ocorrência de substituições isomórficas, o que gera uma densidade de carga negativa na sua estrutura. A compensação destas cargas é dada por meio de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) encontrados nos espaços interlamelares destes argilominerais [79-82].

Nos últimos anos as aplicações tecnológicas das argilas têm sido bastante estudadas, principalmente em relação ao seu uso como suportes catalíticos. As argilas segundo alguns estudos científicos, apesar de serem cataliticamente inativas, tornam-se bastante atrativas devido sua disponibilidade natural, fácil manipulação e baixo custo quando comparado a outros materiais. Podem apresentar inúmeras propriedades, e dentre estas podemos citar sua: alta área superficial, alta porosidade e elevada capacidade de adsorção de substâncias orgânicas, propriedade bastante relevante para a catálise, que pode ocorrer tanto pelas suas superfícies externas quanto pelos espaços interlamelares presentes em suas estruturas[83-85].

Segundo Mishra et al.[86,87] quando utilizadas como suportes catalíticos, as argilas possuem a capacidade de aprimorar a atividade fotocatalítica dos semicondutores. Tal capacidade está diretamente relacionada a dois fatos: a presença dos cátions trocáveis em sua estrutura, o que possibilita a redução da taxa de recombinação dos semicondutores, permitindo que estes capturem os elétrons fotogerados, deixando os buracos livres para as reações de oxidação; e a interações eletrostáticas entre as lacunas formadas na BV e as cargas negativas presentes na superfície das argilas, oriundas das substituições isomórficas de sua estrutura e da quebra de ligações dos seus íons superficiais. Além destas capacidades, estes materiais podem ainda promover a dispersão dos catalisadores em sua superfície, facilitando a distribuição e disponibilidade de seus sítios superficiais ativos durante a reação catalítica. Além do mais, possibilitam uma imobilização destes catalisadores, proporcionando uma melhor remoção do meio reacional após a degradação do poluente, facilitando sua recuperação para reuso dispensando assim o uso de tratamentos posteriores como a filtração e a centrifugação, considerados demorados e dependiosos[72, 83-87].

Muitos argilominerais vem sendo utilizados como suportes catalíticos, dentre estes podemos citar a Sepiolita[88], Caulinita[89], Montmorilonita[90], Palygorskita [29]. A tabela 2.2 exibe alguns suportes minerais sintetizados e seus respectivos poluentes degradados relatados pela literatura.

Tabela 2.2. Argilas utilizadas como suportes catalíticos e seus respectivos poluentes orgânicos degradados.

Material	Poluente Degradado	Referência
TiO_2-Sepiolita	Alaranjado de metila	Li et al.[91]
$BiVO_4$/Sepiolita	Azul de Metileno	Naing et al.[92]
ZnO/Montmorilonita	Azul de metileno	Kameshima et al[90]
TiO_2/Caulinita	Vermelho Congo	Chong et al.[89]
TiO_2-CdS/ Palygorskita	Azul de Metileno	Chen et al[93]
α-$AgVO_3$/ Palygorskita	Rodamina B	Luo et al.[35]
Ag_3VO_4/Atapulgita	Rodamina B e Alaranjado de metila	Luo et al[29]

Em relação aos métodos utilizados para suportar ou imobilizar os semicondutores nas matrizes minerais, o método de impregnação tem sido bastante utilizado. Este método destaca-se no meio científico principalmente pela sua simplicidade e baixo custo, consistindo na incorporação de semicondutores em uma matriz porosa, a fim de potencializa-los, para que possam em seguida serem aplicados como catalisadores de forma mais eficiente degradando assim poluentes orgânicos persistentes do meio ambiente [94,95].

2.4. Palygorskita

A Palygorskita/Atapulgita é um argilomineral descoberto em 1861 e está classificada no grupo de argilas especiais, uma vez que é encontrada em grandes quantidades apenas em áreas restritas[76]. É bastante conhecida em países como os Estados Unidos, Espanha, Austrália, África do Sul e Brasil. No Brasil, seus principais depósitos encontram-se no Nordeste do país, no município de Guadalupe, Estado do Piauí, onde possuem aproximadamente 700 km^2, sendo este bastante utilizado em pesquisas visando o aproveitamento deste argilomineral, bem como beneficiamentos econômicos para a região[76,96].

Trata-se de um argilomineral fibroso, lamelar hidratado do tipo 2:1 ou TOT, de estrutura monoclínica, grupo espacial (*C*2/*m*) e composição química de célula unitária teórica $Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$. Possui camadas em forma de fitas composta por uma dupla camada de tetraedros de silício (Si) e uma camada central de octaedros de magnésio (Mg), ligados por meio de átomos de oxigênios em comum[96-98]. Segundo a literatura[99-101] as camadas tetraédricas deste argilomineral encontram-se periodicamente invertidas em relação a sua base, permitindo que seus oxigênios apicais não sejam compartilhados de forma contínua na sua estrutura, e suas extremidades unidas por ligações Si–O–Si, o que explica sua morfologia fibrosa, bem como a formação de canais zeolíticos na sua estrutura cristalina. Enquanto isso, alguns cátions das suas camadas octaédricas, também interrompidas, apontam para o interior dos seus canais e suas coordenações completadas por moléculas de água coordenada. A Figura 2.4 mostra a representação esquemática da estrutura da Palygorskita.

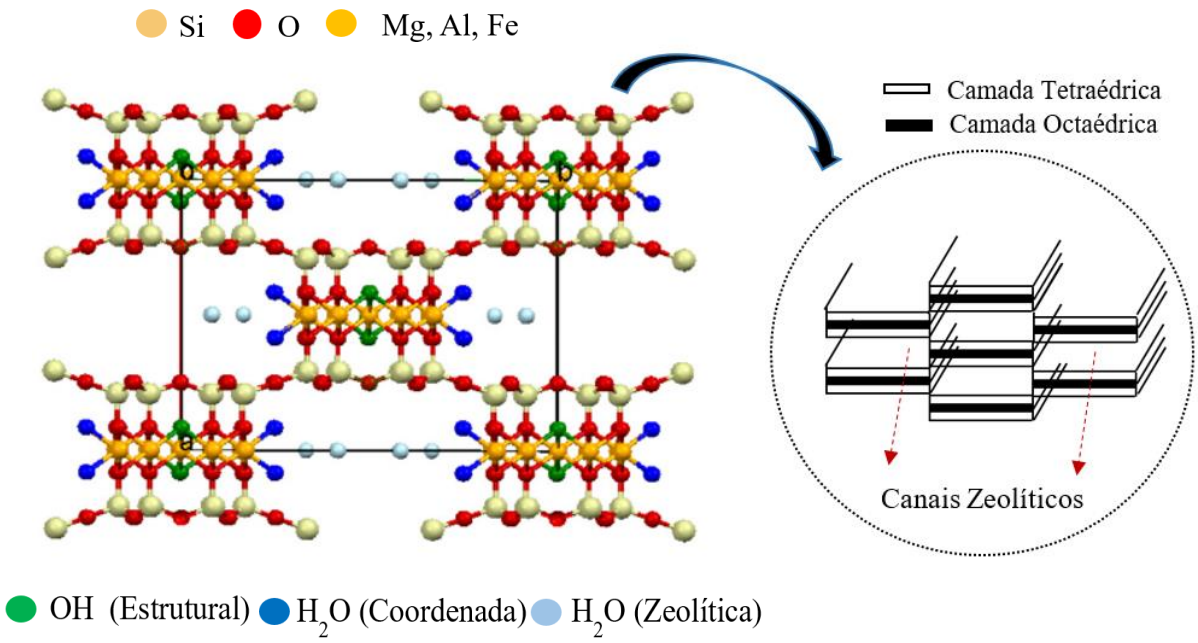


Figura 2.4. a) Estrutura da Palygorskita e representação esquemática dos seus canais zeolíticos. Adaptada de Chen, 2014[101].

De acordo com alguns trabalhos reportados pela literatura[102,103] a Palygorskita dependendo da sua formação, bem como do local onde encontra-se depositada pode apresentar substituições isomórficas em sua estrutura. Seus tetraedros compostos por cátions Si^{4+} podem encontrar-se substituídos por cátions (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), enquanto

suas camadas octaédricas ocupadas por cátions Mg^{2+} substituídas em pequenas quantidades por Al^{3+} ou Fe^{3+}. De acordo com Oliveira et al.[103] as substituições isomórficas nas camadas octaédricas da Palygorskita por Al^{3+} são bem comuns, o que a torna intermediária entre um argilomineral rico em magnésio ou alumínio adquirindo assim fórmula ideal $Si_8(Mg_{5-3x}Al_{2x})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$. Sua estrutura cristalina possui três formas de água: água coordenada (OH_2), que completa a coordenação dos cátions (Mg e/ou Al) externos dos octaédros; a água estrutural (OH) encontrada nas posições centrais das lâminas octaédricas e água zeolítica (H_2O) situada nos canais do argilomineral, e que hidratam os cátions de compensação/trocáveis presentes no seu interior[101,104].

Este argilomineral é bastante conhecido pelas suas propriedades de elevada área superficial, bem como sua alta capacidade de adsorção quando comparado a outros argilominerais. Estas propriedades encontram-se associadas a dois fatores: a sua morfologia e a presença de canais zeolíticos na sua estrutura. De acordo com a literatura[102-105], a morfologia fibrosa deste argilomineral permite a interação de moléculas orgânicas e outros cátions com sua superfície por meio de grupos silanóis, águas estruturais, átomos de oxigênio, assim como ligações rompidas presentes na sua superfície, favorecendo assim tal propriedade. Em relação aos seus canais zeolíticos, quando este argilomineral é submetido a processos de desidratação e ataques ácidos brandos, são capazes de eliminar a água do seu interior, deixando livre uma seção transversal de aproximadamente 3,7 por 6,0 Å, dessa forma melhorando sua capacidade adsortiva. Além desta propriedade, estes canais ainda permitem a troca de cátions de metais M^+ e M^{2+}, bem como cátions complexos de cátions pequenos como (NH^{4+}) na estrutura deste argilomineral, tal propriedade conhecida como troca catiônica[32, 102-105].

Dessa maneira, em decorrência de suas propriedades particulares, a Palygorskita tem apresentado uma vasta aplicação tecnológica no meio científico. Dentre suas aplicabilidades este argilomineral pode ser aplicado como: descorante de óleos, absorção de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas e industriais, revestimentos de piso cerâmico, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento, revestimento asfáltico, refino e processamento químico de derivados de petróleo, adsorventes de diferentes contaminantes orgânicos e recentemente tem-se destacado em uso como suportes catalíticos para óxidos semicondutores [33-35, 96].

2.5. Tungstato de Prata, Estrutura cristalina e Propriedades

Os tungstatos vem ganhando bastante espaço nos estudos científicos, uma vez que apresentam diversas propriedades e uma gama de aplicações. Dentre suas propriedades podemos citar a de fotoluminescência[17], catalítica[18], magnéticas[106], antifúngicas[107], antibactericida[108], entre outras. E em relação a suas aplicabilidades podem ser utilizados como sensores de gás[24], agentes antimicrobianos[109], dispositivos eletrônicos[110], fotocatalisadores[111] entre outros.

Dentre os tungstatos, o tungstato de prata (Ag_2WO_4), vem sendo bastante estudado pela comunidade científica. Trata-se de um óxido misto de fórmula geral A_2BO_4, sendo A um cátion monovalente e B= Mo, W. É um material polimorfo e apresenta três tipos de estruturas cristalinas: ortorrômbica com grupo espacial *(Pn2n)* e grupo pontual de simetria (C_{2v}^{10}), referente a fase alfa (α) considerada termodinamicamente a fase mais estável; hexagonal com grupo espacial (*P63/m*), grupo pontual de simetria (C_{6h}^{2}), referente a fase beta (β); e por último, a cúbica do tipo spinel referente a fase gama (γ) de grupo espacial (*Fd3m*) e grupo pontual de simetria (C_{h}^{7}). Estas duas últimas estruturas citadas são consideradas segundo a literatura metaestáveis, uma vez que podem ser facilmente convertidas na fase alfa[15,16,18,19]. A representação esquemática da célula unitária do cristal α-Ag_2WO_4, material utilizado neste trabalho, pode ser visto abaixo na figura 2.5.

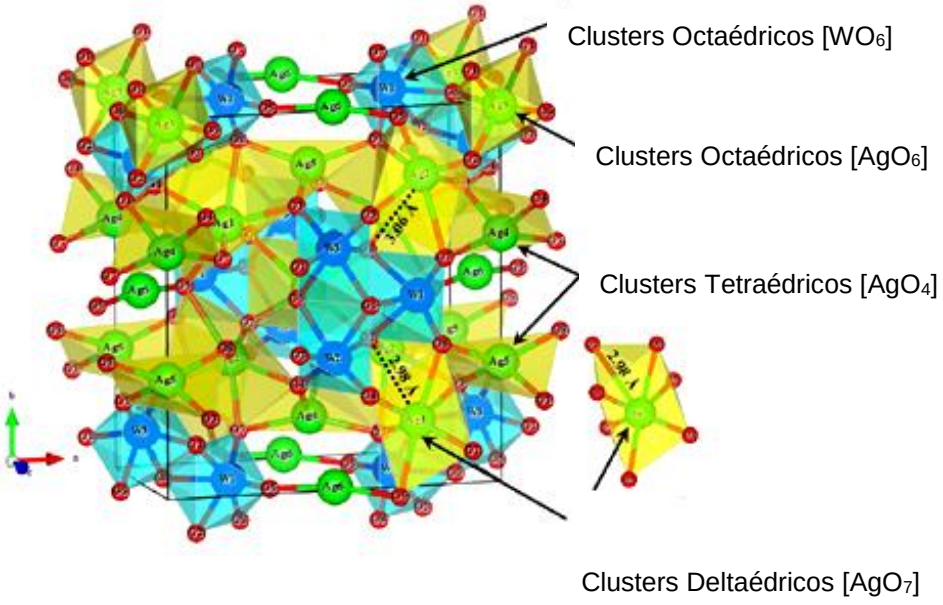


Figura 2.5. Representação esquemática da célula unitária dos cristais de α-Ag_2WO_4. Fonte: Adaptado de Cavalcante, 2012[17]

Segundo Cavalcante et al. [17] a célula unitária do α-Ag_2WO_4 é constituída por quatro clusters de Prata [AgO_n] (n = 2, 4, 6, e 7) e três clusters octaédricos de Tungstênio [WO_6]. Nesta célula, os clusters chamados de formadores de rede [WO_6], apresentam todos os átomos de tungstênio (W1, W2 e W3) coordenados a seis átomos de oxigênio, formando clusters octaédricos distorcidos com uma configuração octaedral, grupo pontual de simetria (O_h) e poliedros octaédricos formados por (6 vértices, 8 faces e 12 arestas). Todos os clusters [WO_6] são distorcidos na rede do cristal do α-Ag_2WO_4. Tais diferenças nos ângulos as ligações de (O–W–O) nos clusters de [WO_6] podem causar diferentes níveis de ordem-desordem estrutural ou distorções na rede do cristal. Já os átomos de prata, chamados de modificadores de rede podem apresentar quatro tipos de coordenação. Os Ag1 e Ag2 são átomos coordenados por sete átomos de oxigênio formando uma configuração deltahedral. Os clusters deltaédricos [AgO_7] são poliedros irregulares de uma bipirâmide pentagonal com grupo pontual de simetria (D_{5h}) que é formado por (7 vértices, 10 faces e 15 arestas). Os átomos de Ag3 são ligados por seis átomos de oxigênio que forma octaedros mais distorcidos que os [WO_6]. Estes clusters de [AgO_6] formam poliedros octaedros distorcidos com grupo pontual de simetria (O_h) formados por (6 vértices, 8 faces e 12 arestas). Os átomos de Ag4 e Ag5 são coordenados por quatro átomos de oxigênio formando uma coordenação tetraédrica. Estes os clusters [AgO_4] tetraédricos que são poliedros do tipo tetraedros distorcidos com grupo pontual de simetria (T_d) formados por (4 vértices, 4 faces e 6 arestas). Os átomos de Ag6 são ligados somente a dois átomos de oxigênio o qual forma uma configuração angular [AgO_2] com simetria (C_{2v}).

Muitos métodos de síntese vêm sendo utilizados na preparação de cristais e/ou nanocristais de α-Ag_2WO_4 como podemos observar na tabela 2.3. Dentre estes citados, o método de precipitação controlada particularmente tem recebido bastante atenção por parte da comunidade científica quando comparado aos outros. Este, segundo a literatura[112,113], consiste em um método de obtenção de materiais policristalinos, no qual pode utilizar-se de ajuste de pH, do emprego de etilenoglicol, co-solventes, bem como ácidos orgânicos e surfactantes afim de atuar como direcionadores ou limitadores de crescimento de cristais. Além disso, este método apresenta inúmeras vantagens, tais como: uso de solvente amigável (água), baixa temperatura, pouco tempo de processamento e obtenção de materiais com elevado grau de pureza[112-115].

Tabela 2.3. Métodos de síntese utilizados para a obtenção de cristais e/ou nanocristais de α-Ag_2WO_4.

Método de Síntese	Referência
Co precipitação	Pinati et al[116]
Hidrotérmico Convencional	Cavalcante et al[17]
Hidrotérmico convencional assistido por sonificação química	Nobre et al.[109]
Sonoquímico	Cavalcante et al[17]
Hidrotérmico assistido por Microondas	Roca et al[18]
Precipitação Controlada	Cavalcante et al[17]

Segundo a literatura[17,18,109], o α-Ag_2WO_4 apresenta energia de gap entre 2,9 e 3,23 eV. Suas propriedades físicas e químicas encontram-se diretamente relacionadas aos seus fatores estruturais, em especial à ordem-desordem em sua rede cristalina. Processos de quebra de simetria dos clusters na sua rede causados, por exemplo, por distorções ou deformações, tem sido indicada como um dos responsáveis pela formação de diferentes estruturas e, consequentemente a gama de aplicabilidades desse material[17, 117,118].

Dentre suas aplicações, este é bastante reportado em estudos por apresentar significativas propriedades catalíticas, principalmente no tratamento de águas poluídas com corantes orgânicos, entretanto seu alto custo limita suas aplicações práticas em maiores escalas. [17,18,115,116]. Outras propriedades também são relatadas pela literatura, como seu alto poder antibactericida contra bactérias gram-negativas e gram positivas (Escherichia coli, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus) e anticâncer [17,118,119].

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes utilizados

- Acetona (C_3H_6O; 99%, Synth®);
- Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$; 99.5%, Sigma-Aldrich®);
- Água deionizada obtida por deionizador (Option-Q Elga modelo DV-25)
- Amofariz e pistilo de porcelana;
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH; 99%, Synth®);
- Nitrato de Prata ($AgNO_3$; 99%, Sigma-Aldrich®);
- Peneira (Série Tyler) de 325 mesh;
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2; 35% Dinâmica);
- Rodamina B (95%, Sigma–Aldrich®);
- Tungstato de Sódio ($Na_2WO_4.2H_2O$; 99%, Sigma-Aldrich®);

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Preparo e Ativação Térmica da Palygorskita

A Palygorskita é proveniente do Nordeste Brasileiro, fornecida pela Indústria Mineira Coimbra LTDA, localizada em Grotão do Angico, no município de Guadalupe no estado do Piauí. A argila natural foi desaglomerada em um almofariz de porcelana com pistilo e peneirada em malha de 325 mesh (45μm). Logo após, para a retirada de matéria orgânica, a argila foi tratada com 25 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2; 35% Dinâmica) diluído em 250 mL de água deionizada à temperatura ambiente por um período de 24 horas[120]. Sucessivas lavagens com água deionizada por meio de centrifugação foram feitas na argila a fim de remover impurezas. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 70 °C por 12 horas. Após o material previamente tratado, a amostra foi novamente desaglomerada e submetida a tratamento térmico na temperatura de 500 °C por 2 horas em forno tipo mufla com taxa de aquecimento de

10°C/min^{-1}. Em seguida, denominada Argila PAL-500 respectivamente. O procedimental é ilustrado na Figura 3.1.

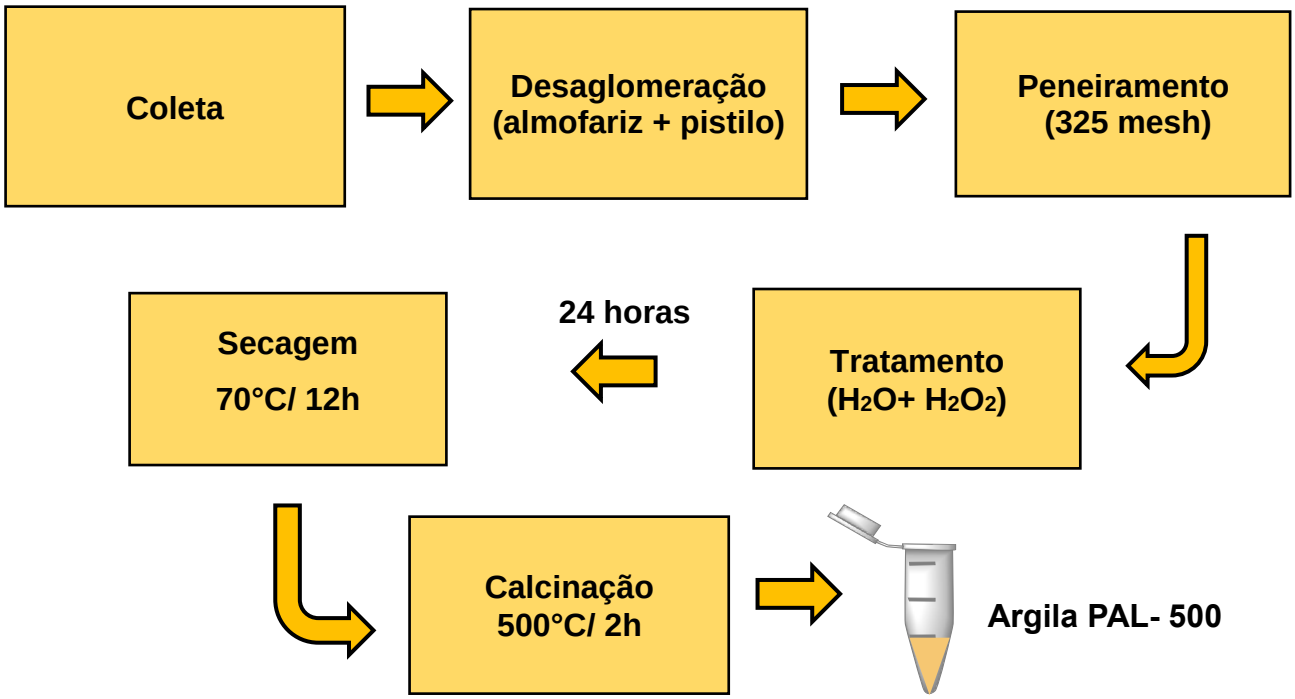


Figura 3.1. Fluxograma geral do preparo e ativação térmica da argila Palygorskita (argila PAL-500).

3.2.2 Síntese dos Nanocristais de α-Ag_2WO_4

Os nanocristais de α-AWO foram sintetizados pelo método de precipitação controlada (PC) em meio aquoso assistido por ácido cítrico ($C_6H_8O_7$; 99,5%, Sigma-Aldrich®) para a formação de citrato de prata (Cit-Ag). Inicialmente 2,0 x 10^{-3} mols de nitrato de prata ($AgNO_3$; pureza 99%, Sigma-Aldrich); 2,2 x 10^{-4} mols de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$; pureza 99,5%, Sigma-Aldrich) e 1,0 x 10^{-3} mols de tungstato de sódio dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; pureza 99%, Sigma-Aldrich) foram pesados separadamente. Em seguida utilizando os números de mols acima, um béquer de capacidade de 250 mL contendo 100 mL de água deionizada foi utilizado na preparação do Cit-Ag pela dissolução gota a gota da solução de $AgNO_3$ na solução de $C_6H_8O_7$ durante 10 minutos. Logo após, foi feita um ajuste de pH desta solução para aproximadamente 8 com a adição de 1 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH; pureza 99%, Synth®). Subsequentemente em outro béquer de capacidade de 500 mL contendo 200 mL de água deionizada foi dissolvido os 1,0 x 10^{-3} mols de tungstato de

sódio dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; pureza 99 %, Sigma-Aldrich). Todos estes sistemas mantiveram-se à temperatura ambiente sob agitação magnética constante. Finalmente o Cit-Ag foi gotejado na solução contendo os íons Na^+ e WO_4^{2-} e mantido a 60 °C por 3 horas sob agitação, até a formação de um precipitado branco. Todas as condições experimentais facilitaram as reações químicas responsáveis pela formação de nanocristais cristalinos de α-AWO, como demonstrado nas equações (1-4).

$$2AgNO_{3(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Ag^+_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} \quad (1)$$

$$C_6H_8O_{7(s)} \xrightarrow{H_2O + NH_4OH + 2Ag^+_{(aq)}} 2Ag(C_6H_5O_7)^-_{(aq)} \quad (2)$$

$$Na_2WO_4.2H_2O_{(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Na^+_{(aq)} + WO^{2-}_{4(aq)} + 2H_2O \quad (3)$$

$$2Ag(C_6H_5O_7)^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} + WO^{2-}_{4(aq)} + 2H_2O \xrightarrow{H_2O} \alpha - Ag_2WO_4 \quad (4)$$

$$+2Na^+_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} + 2H_2O$$

Após a finalização da síntese, foi realizado o processo de aproximadamente 20 lavagens em uma centrífuga (modelo Eppendorf 5804) para a remoção de íons expectantes, impurezas, assim como dos resíduos provenientes do ácido orgânico presente no precipitado. Em seguida, o material foi seco em estufa à 65 °C por 10 horas e logo após caracterizado. O procedimental é ilustrado na imagem 3.2.

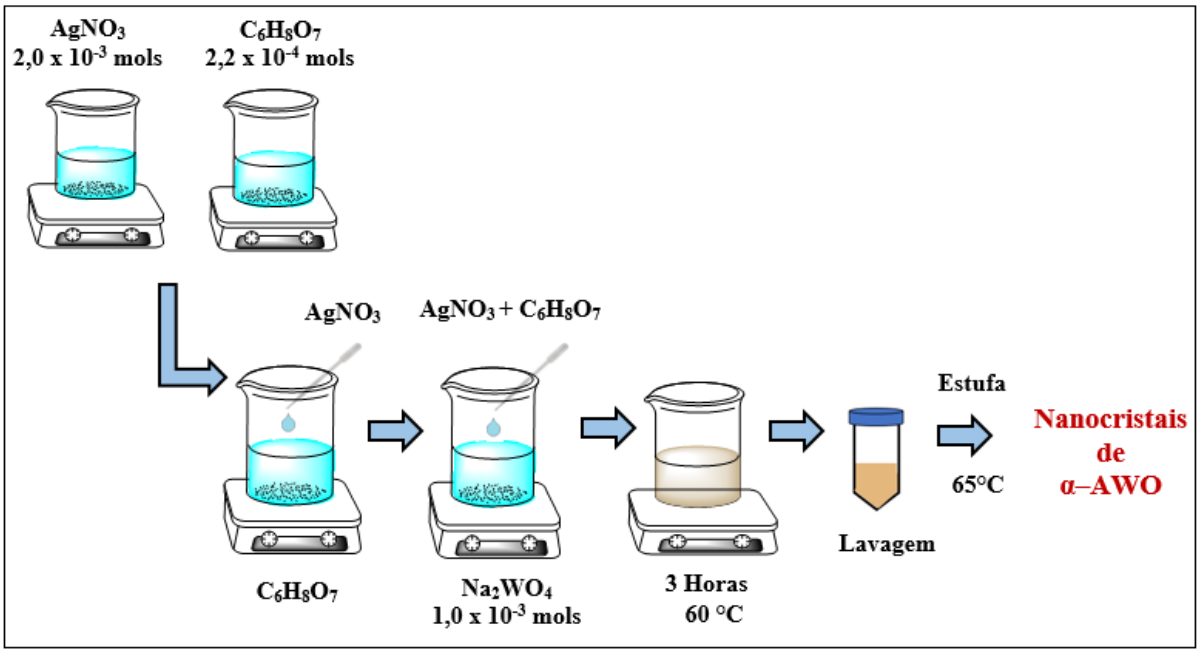


Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos nanocristais de α-Ag_2WO_4 (α-AWO) pelo método de precipitação controlada.

3.2.3 Preparo da argila Palygorskita modificada com nanocristais de α-Ag_2WO_4.

A argila PAL-500 tratada e modificada com nanocristais de α-AWO serão descritas brevemente em todo o texto como (argila PAL-500/x.nanocristais de α-AWO). Estas (argila PAL-500/x.nanocristais de α-AWO) foram preparados utilizando o método de impregnação. Utilizou-se 2 g da argila PAL-500 e colocou-se as proporções testes de massa: 10%, 20%, 30% e 40% de nanocristais de α-AWO.

Inicialmente, a argila PAL-500 quimicamente tratada e termicamente ativada juntamente com os nanocristais de α-AWO secos foram colocadas em um béquer de 100 mL contendo 20 mL de água deionizada e 30 mL de acetona (C_3H_6O; pureza 99%, Synth®) e depois levados para uma ultrassom Branson® (modelo 1510 limpeza com frequência de 42 kHz) durante 1 h. Após o fim do processo, este foi seco num forno a 65 ºC durante 24 horas. Depois, chamado argila PAL-500/*x*. nanocristais de α-AWO (x = 10%, 20%, 30% e 40%). O método de seleção para caracterização do melhor sistema da argila PAL-500/*x.* nanocristais de α-AWO baseou-se principalmente em testes de fotocatálise anteriores (relatados no tópico 3.3.8.2), a fim de selecionar a proporção com o melhor desempenho fotocatalítico. Sendo esta proporção favorável e de melhor relevância para ser utilizada. O procedimental é ilustrado na imagem 3.3.

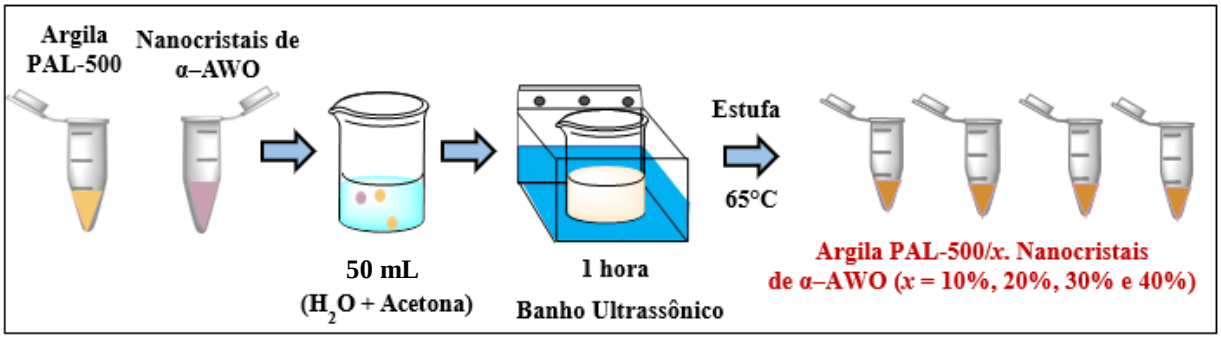


Figura 3.3. Fluxograma de síntese da argila PAL-500/x. nanocristais de α-AWO (*x* = 10%, 20%, 30% e 40%) pelo método de impregnação.

3.3 Caracterização da Argila PAL-500, Nanocristais de α-AWO e da Argila PAL-500/ 30% nanocristais de α-AWO.

3.3.1 Difração de raios- X (DRX)

Os padrões de difração de raios–X (DRX) da PAL-500 purificada e tratada, dos nanocristais de α-AWO e a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO foram obtidos através da técnica de difração de raios- X, utilizando um difratômetro Rigaku modelo DMax2500PC**,** operado sob condições de 40 kV e 150 mA, utilizando radiação cobre-Kα (λ = 1.5406 Å) e taxa de varredura de 0,02º/min para um intervalo em 2θ de 10 à 75º. Os padrões de difração foram comparados com os dados a partir do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD).

3.3.2 Representação das células unitárias, simetria, geometria e coordenação dos clusters presentes na argila PAL-500 e do cristal α-Ag_2WO_4

As células unitárias dos minerais encontrados na PAL-500 e dos nanocristais de α-AWO foram modeladas através do sistema de visualização para o programa de análise eletrônica e estrutural (VESTA) (versão 3.5.2 para versão de 64 bits do Windows 7)[121,122].

3.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos empregando um espectrômetro SENTERRA confocal (Bruker®, Alemanha), operando num intervalo de 85 a 1000 cm^{-1} com comprimento de onda de excitação de 785 nm e potência nominal de 2 mW e resolução espectral de 4 cm^{-1}.

3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros FT-IR das amostras foram obtidos empregando espectrofotômetro modelo VERTEX 70V (Bruker®, Alemanha), num intervalo de 400 a 1200 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1}, utilizando pastilhas de KBr como padrão de referência.

3.3.5 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

As análises de FRX foram feitas utilizando um espectrômetro de raios- X PANalytical® (modelo Epsilon 3x) operando a 50 kV e 3 mA.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

As características da morfologia e da superfície das amostras foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) com uma tensão de trabalho de 5 kV. A aferição do tamanho médio das partículas dos materiais foram obtidas utilizando o programa ImageJ versão 1.51p.

3.3.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A energia do gap óptico de banda (E_{gap}) foi calculada pelo método proposto por Kubelka e Munk-Aussig[123]. Este método baseia-se na transformação das medições de refletância difusa para estimar valores Egap com boa precisão[124]. Particularmente, é utilizada em casos limitados de amostras infinitamente espessas. A relação matemática de Kubelka-Munk para qualquer comprimento de onda é descrita pela equação (5) abaixo:

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

onde F (R_∞) é a função Kubelka-Munk ou valor absoluto da reflectância da amostra, $R\infty$ é a reflectância, k o coeficiente de absorção molar e s o coeficiente de dispersão. Para este trabalho foi utilizado o sulfato de bário ($BaSO_4$) como amostra padrão nas medidas de reflectância difusa: $R_\infty = R_{amostra} / R_{BaSO4}$. Em uma estrutura de banda parabólica, o gap óptico da banda e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores [125] podem ser calculados seguindo a equação 6:

$$\alpha hv = C_1 (hv - E_{gap})^n \qquad (6)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do material, hv é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o gap da banda óptica e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas (*n* = 0,5 para uma transição direta e *n* = 2 para transição indireta, *n* = 1,5 para transições diretas proibidas, e *n* = 3 para transições indiretas proibidas). De acordo com a literatura, cristais de α-AWO, apresentam um espectro de absorção óptica governado por transições eletrônicas diretas entre BV e BC[17, 29,35]. Dessa forma, os valores E_{gap} para os nanocristais de α-AWO foram estimados usando n = 0,5 enquanto a argila PAL-500, e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO foram estimados usando n = 2 na equação (6). A função da reflectância absoluta descrita na equação (5) com k = 2α com a equação de Kubelka-Munk modificada é dada na equação (7):

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{gap}) \qquad (7)$$

Assim, o valor F(R∞) pode ser obtido a partir da equação (7) e plotando um gráfico de $[F(R\infty)hv]^2$ contra hv. Os valores de E_{gap} para a argila PAL-500, nanocristais α-AWO, e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO foram calculados através da extrapolação da porção linear da curva de absorção UV-Visível.

3.3.8 Ensaio fotocatalítico

O desempenho da atividade fotocatalítica da argila PAL-500, nanocristais de α-AWO, e da argila PAL-500/x.nanocristais de α-AWO (x = 10%, 20%, 30%, e 40%) utilizados como catalisadores, foram avaliadas individualmente na fotodegradação do corante catiônico Rodamina B (RhB) 1×10^{-5} mol/L com pH = 4, utilizando 4 lâmpadas UV-C de marca Moran Ligth®, potência de 15 W e intensidade máxima de 254 nm.

3.3.8.1 Ensaio de Fotólise

Para o ensaio de fotólise, foi colocado 50 mL de solução aquosa do corante em um sistema fotocatalítico mantido em banho ultratermostático com temperatura controlada a 25 ºC por um período de 100 min sob iluminação UV-C, retirando alíquotas de 3 mL e em seguida analisando num espectrofotômetro de ultravioleta-visível no modo de absorbância.

3.3.8.2 Ensaio de Fotocatálise

Para o ensaio fotocatalítico, 50 mg dos catalisadores foram dispersos individualmente em 50 mL da solução do corante RhB com o auxílio de um ultrassom por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, as suspensões foram transferidas para um sistema fotocatalítico em banho ultratermostático com temperatura controlada de 25° C, onde permaneceram no escuro por um período de 30 minutos para o ensaio de adsorção-dessorção, depois desse tempo, o sistema foi irradiado por 100 minutos. Alíquotas de 3 mL foram coletadas a cada 10 minutos, e em seguida centrifugadas a 8000 rpm por 10 minutos afim de remover os cristais em suspensão. Logo após, as amostras foram analisadas num espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu Scientific Instruments (Model UV-2600, Japan) no modo absorbância. A Figura 3.4 esquematiza o processo da fotodegradação.

A eficiência de remoção de cor do corante RhB foi calculada pela seguinte equação:

$$\textit{Eficiência do catalisador}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (8)$$

Onde, C_0 é a concentração da solução de corante RB na fase inicial, e C_t a concentração da solução do corante medida nos intervalos de tempo durante a irradiação.

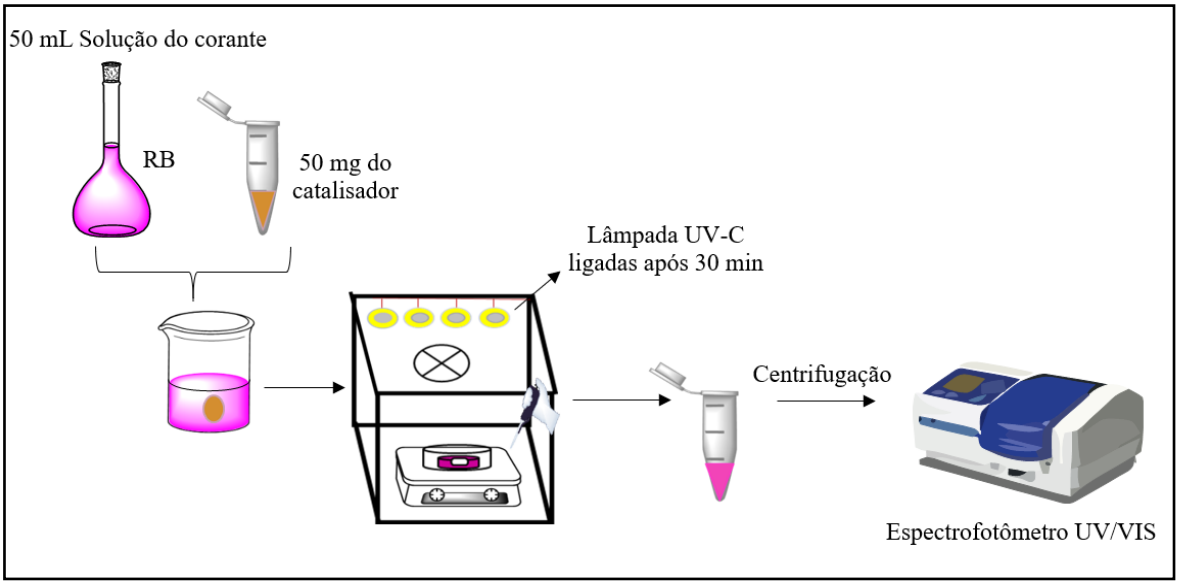


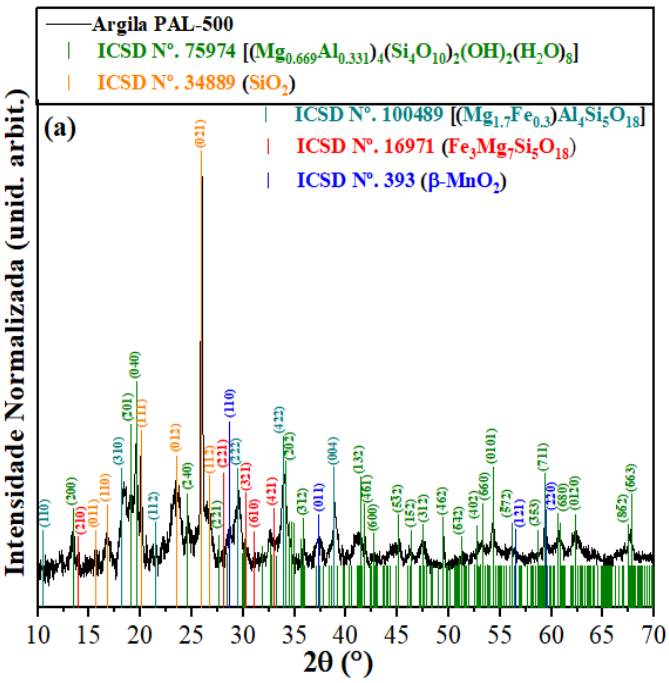
Figura 3.4. Representação esquemática do processo de fotodegradação.

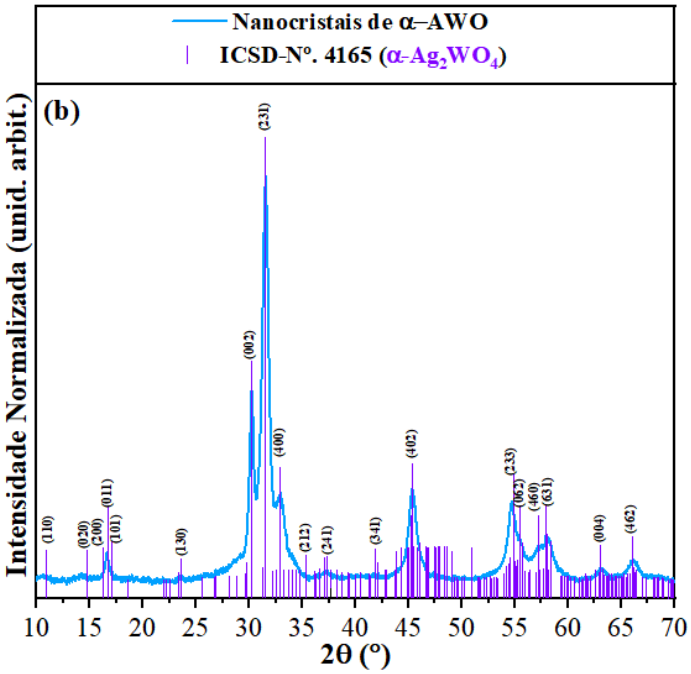
Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios- X

A difração de raios (x) foi empregada na indexação das fases cristalinas presentes nas amostras, bem como na verificação do grau de ordem e desordem estrutural a longo alcance[17]. Os padrões de difração de raios- X das amostras argila PAL-500, dos nanocristais de α-AWO e da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO estão apresentados na Figura 4.1 (a-c).





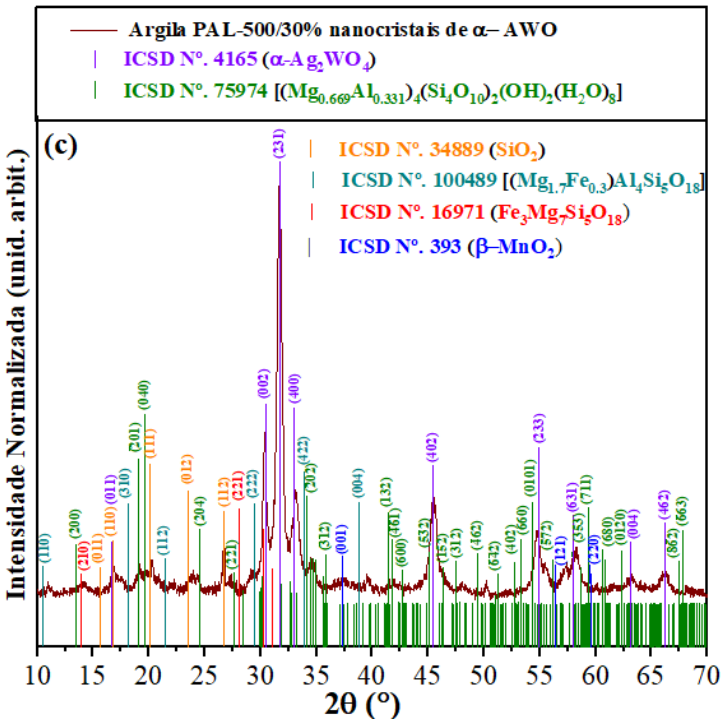


Figura 4.1: Padrões de DRX para (a) argila PAL-500, (b) nanocristais de α-AWO, (c) argila PAL-500 /30% de nanocristais de α-AWO. As linhas verticais (|, |, |, |, |, e, |) em diferentes cores indicam as posições e intensidades relativas encontradas para os respectivos cartões da Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD), que são atribuídos como:| ICSD Nº. 75974 para $[(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8]$; | ICSD Nº. 34889 para SiO_2, | ICSD Nº. 100489 para $[(Mg_{1,7}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}]$, | ICSD Nº. 16971 para $(Fe_3Mg_7Si_5O_{18})$, | ICSD Nº. 393 para (β-MnO_2) e| ICSD Nº. 4165 para (α-Ag_2WO_4), respectivamente.

A Figura 4.1(a) exibe o padrão de DRX da argila PAL-500 purificada e tratada termicamente a 500 ºC durante 2 h. É possível observar, a presença de uma mistura de cinco fases cristalinas relacionadas aos minerais que encontram-se presentes na argila. A fase majoritária está associada ao argilomineral Palygorskita/Atapulgita $[(Mg_{0,669}Al_{0.331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8]$, com picos de difração bem indexados para uma estrutura monoclínica, grupo espacial (*C*2/*m*), grupo pontual de simetria (C_{2h}^3) em concordância com o padrão cristalográfico ICSD (Inorganic Crystal Structure Datase) N.º 075974 [126]. A fase secundária, é atribuída ao mineral de silicato Keatita (SiO_2), bem indexada para uma estrutura tetragonal, grupo espacial ($P4_32_12$), grupo de pontual de simetria (D_4^8) de boa concordância com o padrão ICSD No. 34889 [127]. A terceira fase encontrada, é atribuída ao mineral Cordierita, um aluminossilicato de ferro e magnésio $[(Mg_{1,7}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}]$, bem indexado para uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial (*Cccm*), e grupo pontual de simetria (D_{2h}^{20}) e boa concordância com o padrão ICSD No. 100489 [128]. A quarta fase, é atribuída ao

mineral Enstatita, um silicato de ferro e magnésio ($Fe_3Mg_7Si_5O_{18}$), de estrutura ortorrômbica, grupo espacial (*Pbca*), grupo pontual de simetria (D_{2h}^{15}) e padrão ICSD No. 16971[129]. Enquanto a quinta fase encontrada, é atribuída ao mineral Pirolusita, (β-MnO_2), com estrutura tetragonal, grupo espacial ($P4_2/mmm$), grupo pontual de simetria (D_{4h}^{14}) e padrão ICSD nº 393 [130].

No difratograma apresentado na Figura 4.1 (b) é possível observar que padrão de DRX dos nanocristais está associado a fase α-Ag_2WO_4 (α-AWO), e de boa concordância com o padrão ICSD No. 4165. Estes nanocristais apresentam picos de difração nítidos e largos, em decorrência da diminuição do cristalito pelo emprego do agente quelante. Além disso, é possível observar que todos os picos encontram-se bem indexados para uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial (*Pn*2*n*) e grupo pontual de simetria (C_{2v}^{10}), sem picos referentes a óxido de prata (Ag_2O), prata metálica (Ag0) ou fases secundárias, indicando assim a alta pureza do material [17,131].

Em relação ao padrão de DRX para argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO figura 4.1 (c), é notável, a presença de todas as fases cristalinas dos minerais encontradas na argila PAL-500, bem como dos nanocristais de α- AWO. Além disso, foi possível observar uma diminuição na intensidade dos picos de DRX da argila PAL-500, quando comparado aos dos nanocristais de α-AWO, mesmo estes estando em menor quantidade, apenas a 30% na mistura. Este fato deve-se aos átomos de prata e tungstênio serem mais pesados e difratarem mais do que os átomos mais leves encontrados na argila PAL-500 tais como magnésio, alumínio, silício, ferro e manganês. É notável ainda, a presença dos picos de difração levemente deslocados, quando comparado ao padrão da argila PAL-500 e dos nanocristais de α- AWO (apêndice A). Este comportamento encontra-se de acordo com estudos reportados por ANAISSI et al.[132] indicando uma possível incorporação dos nanocristais no espaçamento interlamelar da argila.

4.2 Representação das células unitárias, simetria, geometria e coordenação dos clusters presentes na argila PAL-500 e do cristal α-Ag_2WO_4.

As Figuras. 4.2(a-f) mostram as representações esquemáticas da: (a) célula unitária monoclínica do $[(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8]$, (b) célula unitária tetragonal do SiO_2, (c) célula unitária ortorrômbica do $[(Mg_{1,7}Fe_{0.3})Al_4Si_5O_{18}]$, (d) célula

unitária ortorrômbica do ($Fe_3Mg_7Si_5O_{18}$), (e) célula unitária tetragonal do β-MnO_2, e (f) célula unitária ortorrômbica do cristal de α-Ag_2WO_4,respectivamente.

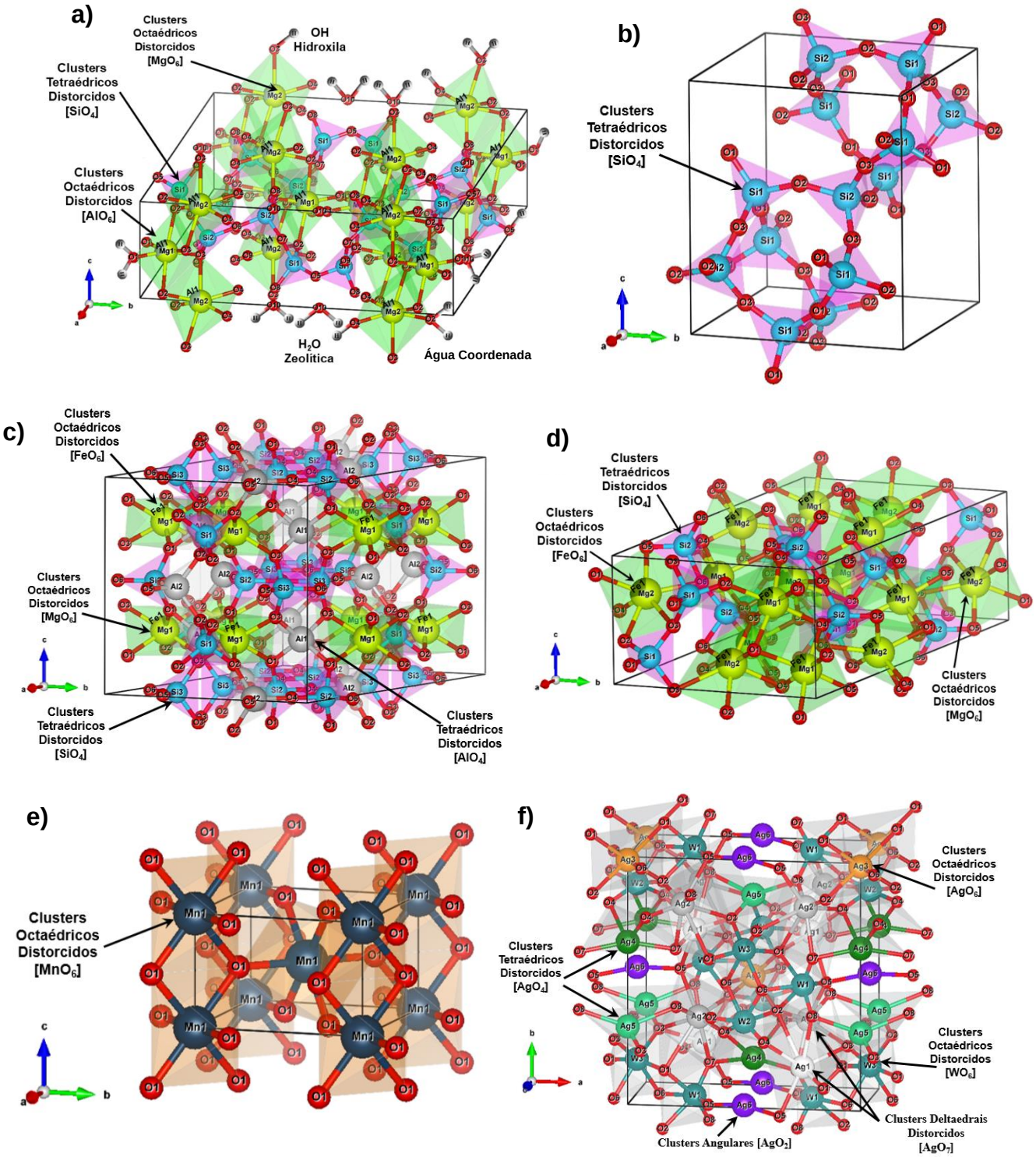


Figura 4.2. Representação esquemática das células unitárias, poliedros de coordenação e simetria de todos os clusters presentes na argila PAL-500, tais como: (a) [$(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$], (b) SiO_2, (c) [$(Mg_{1,7}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}$], (d) ($Fe_3Mg_7Si_5O_{18}$), (e) β-$MnO_2$ e (f) cristal de α-Ag_2WO_4, respectivamente.

É possível observar na figura 4.2 (a) a célula unitária monoclínica da Palygorskita [$(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$], argilomineral majoritário presente na argila PAL-500, como visto no padrão de DRX da figura 4.1 (a). Nesta célula unitária, é possível observar a presença de moléculas de água (H_2O) em duas formas: a primeira como moléculas de H_2O coordenadas aos cátions nos clusters octaédricos distorcidos [MgO_6]/[AlO_6] de grupo de simetria (Oh) e a segunda como moléculas de H_2O do tipo zeolítica presentes nos canais que interagem tanto com a molécula de água coordenada, quanto com os clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4] de grupo de simetria (Td). Nota-se, ainda, a presença de alguns grupos de hidroxilas (OH) ligados ao centro dos clusters octaédricos distorcidos [MgO_6]/[AlO_6] encontrando–se de boa concordância com a literatura[125,133,134]. Além disso, é possível observar ainda na figura 4.2 (a), que os átomos de Mg e Al encontram-se localizados no mesmo local de ocupação atômica, com aproximadamente 33% referente aos átomos de Al e 67% aos átomos de Mg. De acordo com vários trabalhos relatados na literatura [135-138], na estrutura da argila Palygorskita, existe um consenso geral de que grupos OH e as moléculas de água coordenada fazem parte da sua coordenação. Embora, as posições dos átomos de H não possam ser determinadas com precisão a partir dos dados de raios-X do pó (método de refinamento Rietveld), uma vez que a eficiência de dispersão dos átomos de H é baixa para os raios-X, mesmo utilizando materiais de maior qualidade ou difratômetros potentes. Dessa forma, sendo necessária a utilização de difração de nêutrons em determinadas argilas e minerais para obtenções precisas das posições atômicas de tais átomos [139].

Na Figura 4.2 (b) é possível observar a célula unitária tetragonal do mineral de silicato Keatita (SiO_2)[140]. Sua célula unitária é composta por vários poliedros interligados por clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4] com o grupo de simetria (Td). Além disso, ao observar esta célula tetragonal com mais detalhe ao longo do eixo x, é possível observar túneis tridimensionais ou canais que se formam através da ligação entre cinco clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4][141]. A célula unitária ortorrômbica do mineral Cordierita [$(Mg_{1,7}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}$], terceiro mineral encontrado na PAL-500 é ilustrada na Figura 4.2 (c). Esta fase como podemos observar, é formada por dois tipos de poliedros de coordenação, clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4]/[AlO_4], com grupo de simetria (Td), e clusters octaédricos distorcidos [FeO_6]/[MgO_6], com o grupo

de simetria (Oh), compostos por átomos de Fe e Mg localizados na mesma ocupação atômica [142-146] .

Na Figura 4.2 (d), a célula unitária ortorrômbica do mineral Enstatita ($Fe_3Mg_7Si_5O_{18}$), quarto mineral encontrado na PAL-500, é composta também por dois tipos de poliedros de coordenação, porém esta é composta por clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4] apenas, com grupo de simetria (Td), enquanto os átomos Fe e Mg também localizados no mesmo local de ocupação atômica, compõem os seus clusters octaédricos distorcidos [FeO_6]/[MgO_6] com grupo de simetria (Oh)[147,148]. Em contrapartida, o mineral Pirolusita (β-MnO_2), quinto mineral encontrado, apresenta uma célula unitária tetragonal formada apenas por um tipo de poliedro de coordenação, sendo estes, clusters octaédricos distorcidos [MnO_6] de grupo de simetria (Oh) (Figura 4,2 (e)) [149].

A Figura 4.2(f) ilustra a célula ortorrômbica do α-Ag_2WO_4, onde todos os átomos W (W1, W2 e W3) são coordenados a apenas seis átomos de O, formando assim clusters octaédricos distorcidos [WO_6] com grupo de simetria (O_h). As diferenças nos comprimentos e ângulos de ligação O-W-O podem levar a diferentes graus de distorções ou ordem desordem intrínsecos neste tipo de rede. Além disso, os átomos de Ag nesta célula unitária podem exibir quatro tipos de coordenação de clusters. Os átomos Ag1 e Ag2 são coordenados a sete átomos O, formando aglomerados deltaédricos distorcidos [AgO_7], que são poliedros de bipirâmides pentagonais irregulares com o grupo de simetria (D_{5h}). Os átomos Ag3 são ligados a seis átomos O, os quais formam aglomerados octaédricos distorcidos [AgO_6] com o grupo de simetria (O_h). Os átomos Ag4 e Ag5 são coordenados a quatro átomos O, formando clusters tetraédricos distorcidos [AgO_4] com o grupo de simetria (Td). Também, observou-se que os átomos Ag4 formam aglomerados tetraédricos distorcidos [AgO_4] mais frequentemente do que os átomos Ag5 (Fig. 2(f)), enquanto que os átomos Ag6 ligam-se a dois átomos O para formar aglomerados angulares [AgO_2] com o grupo de simetria (C_{2v}) e um ângulo de ligação O-Ag-O de 170,5^o [106].

4.3 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia de Raman foi utilizada na investigação do grau de ordem e desordem estrutural a curta distância de ligação[19]. Os resultados das análises

das amostras da argila PAL-500, dos nanocristais de α-AWO, e da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO estão apresentados na Figura 4.3 (a-c).

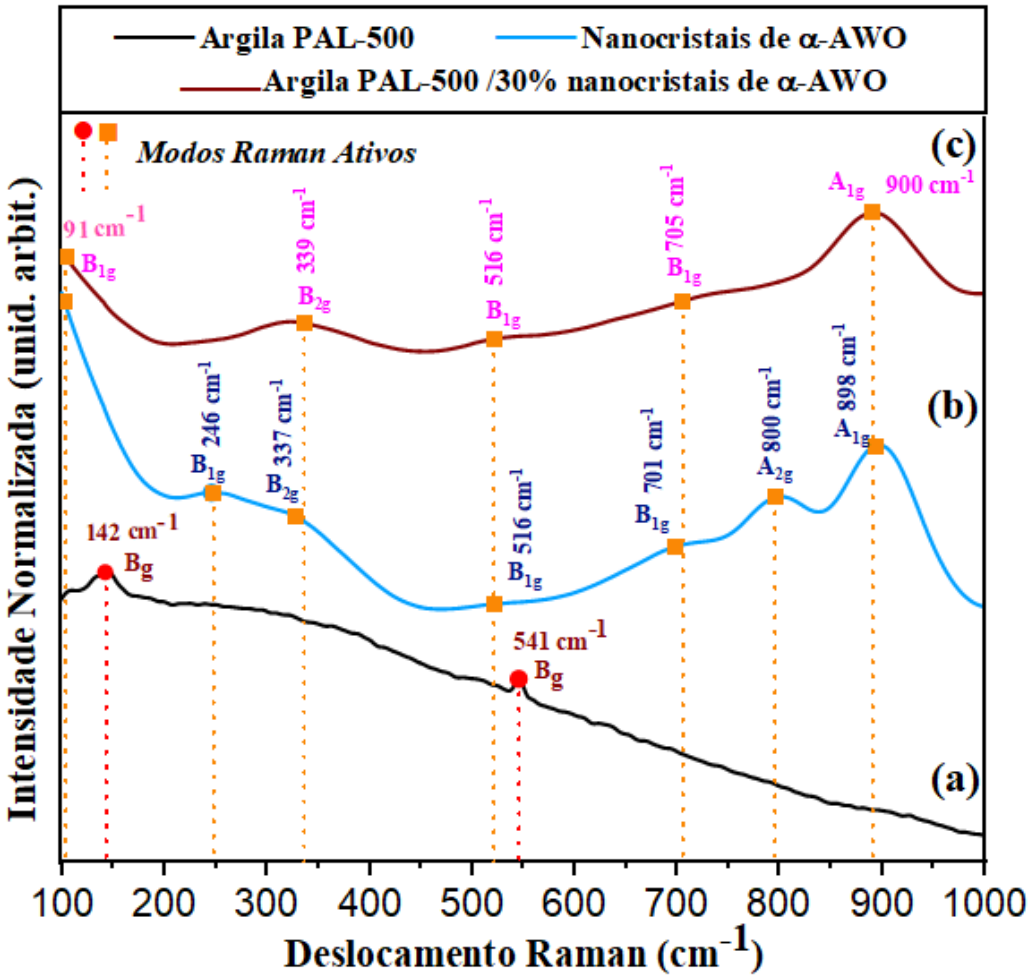


Figura 4.3. Espectros de Raman das amostras (a) Argila PAL-500, (b) Nanocristais de α-AWO, (c) Argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO. As linhas verticais indicam as posições dos picos dos modos ativos.

De acordo com estudos reportados por McKeown et al.[150] o argilomineral Palygorskita com estrutura monoclínica tem um total de 54 modos vibracionais Raman ativos (Ag e Bg). Os modos Ag estão relacionados com a polarização paralela do cristal, enquanto os modos Bg à polarização cruzada. Como pode ser observado na Figura 4.3 (a), o espectro Raman revelou apenas dois modos ativos presentes na argila PAL-500. O primeiro modo Bg em torno de 541 cm^{-1} refere-se à deformação dos interconectantes dos clusters octaédricos distorcidos $[MgO_6]$-$[MgO_6]$ enquanto o segundo modo Bg em 142 cm^{-1} é atribuído a vibração de estiramento das ligações (O-Mg-O) nos octaédricos distorcidos $[MgO_6]$-$[MgO_6]$[150,151]. Outros modos não puderam

ser identificados nesta argila, este comportamento segundo a literatura, está associado ao efeito de fluorescência inerente a alguns materiais argilosos, principalmente quando empregada excitação na faixa de 500 a 785 nm, o qual oculta as suas bandas Raman prejudicando assim a observação e identificação destas nos argilominerais [152-154]. As bandas e modos Raman observados no espectro da PAL-500 encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Bandas e modos Raman observados no espectro da argila PAL-500.

Bandas Raman (cm^{-1})	Modos	Atribuições	Referências
541	Bg	Deformação de ligações dos interconectantes dos clusters $[MgO_6]$—$[MgO_6]$.	McKeown et al.[150]
142	Bg	Estiramento de ligação (O–Mg–O)	McKeown et al.[150]

De acordo com Turkovic et al.[155] a fase alfa (α) de cristais de AWO com estrutura ortorrômbica, grupo espacial (*Pn*2*n*) e grupo pontual de simetria (C_{2v}^{10}), apresenta um total de 21 modos Raman ativos (6 A_{1g}; 5 A_{2g}; 5 B_{1g}, e 5 B_{2g}). Esses modos Raman podem exibir intensidades variáveis, uma vez que a rotação dos eixos x-, y- e z- dos cristais de α-Ag_2WO_4 apresenta diferentes tensores e componentes de espalhamento. Na Figura 4.3 (b) é possível observar a presença de sete modos vibracionais (1 A_{1g}, 1 A_{2g}, 4 B_{1g}, e 1 B_{2g}). O modo A_1g mais intenso em 898 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento simétrico de ligação (←O←W→O→) nos clusters octaédricos distorcidos $[WO_6]$ [156]. O modo A_{2g} em torno de 800 cm^{-1} está associado ao estiramento antissimétrico de ligações (↘O↘W↘O↗W↗O↗; ↘O↘W↗O↗) nos clusters octaédricos distorcidos $[WO_6]$-$[WO_6]$[157]. O modo B_{1g} localizado em 701 cm^{-1} está associado a vibração de estiramento simétrico das ligações interconectantes (W-O-O-W) apresentadas nos clusters octaédricos distorcidos $[WO_6]$-$[WO_6]$. Outro modo B_{1g} encontrado em 516 cm^{-1} está associado a vibrações do tipo *wagging* das ligações (W-O-O-W). O modo B_{2g}, localizado em 337 cm^{-1}, está associado às vibrações de dobramento das ligações (↖O↖W↗O↗) nos clusters octaédricos distorcidos $[WO_6]$[158].

Os modos ativos Raman B_{1g} em torno de 246 e 91 cm^{-1} são referentes aos modos externos de rede que estão associados ao movimento dos íons Ag^+ nos clusters [(AgOy) y = 2, 4, 6, e 7)], respectivamente. É possível ainda notar o alargamento de todos os modos Raman encontrados no espectro dos nanocristais de α-AWO, o que pode estar relacionado ao efeito da desordem de curto alcance presente nestes, corroborando com o resultado apresentado na Figura 4.1 (b)[110]. As bandas e modos Raman observados no espectro dos nanocristais de α-AWO encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Bandas e modos Raman observados no espectro dos nanocristais de α-AWO.

Bandas Raman (cm^{-1})	Modos	Atribuições	Referências
898	A_{1g}	Estiramento Simétrico de ligação W-O-W nos clusters de [WO_6]	Sreedevi et al. [156]
800	A_{2g}	Estiramento Antissimétrico de ligação O-W-O-W-O e W-O-W nos clusters de [WO_6]-[WO_6]	Pinatti et al. [157]
701	B_{1g}	Estiramento Simétrico de ligação (W–O–O–W) interconectante nos clusters de [WO_6]-[WO_6]	Ayappan et al. [158]
516	B_{1g}	Vibração de ligação W–O–O–W	Ayappan et al. [158]
337	B_{2g}	Dobramento Simétrico de ligação O-W-O	Ayappan et al. [158]
246 e 91	B_{1g}	Movimento de Ag^+ nos clusters [AgOx] x = 2, 4, 6 ou 7.	Pinatti et al. [110]

Em relação a argila PAL-500/ 30% nanocristais de α- AWO, o espectro Raman (Figura 4.3 (c)) exibiu apenas modos atribuídos as bandas vibracionais dos nanocristais de α- AWO, somente com algumas variações nas suas intensidades e

posições. Este comportamento pode estar relacionado a uma possível interação, bem como uma resposta direta à distribuição destes nanocristais de α- AWO na superfície da argila, que por sua vez acaba por inibir as poucas bandas exibidas pela PAL-500[152-154].

4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada na identificação dos grupos característicos das amostras[19]. Os resultados das análises da argila PAL-500, nanocristais de α-AWO, e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO estão apresentados na Figura 4.4 (a-c).

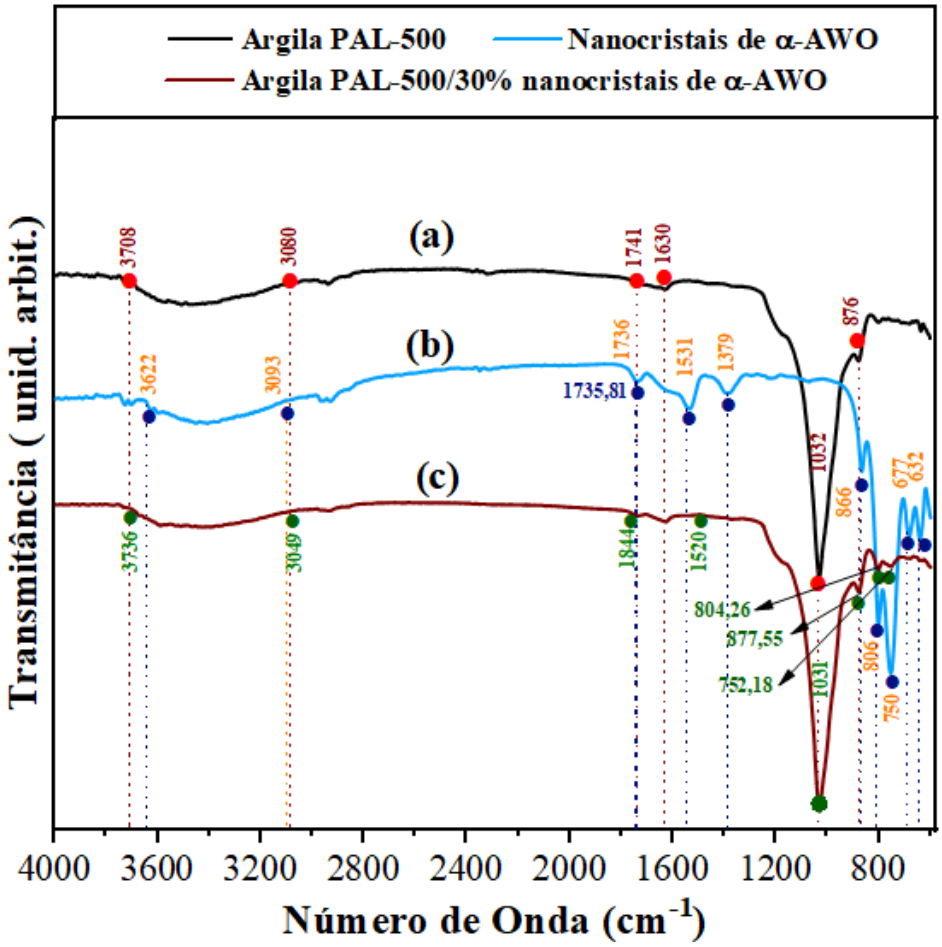


Figura 4.4. Espectros de FT-IR das amostras. a) Argila PAL-500, b) nanocristais de α-AWO, c) Argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO. As linhas verticais indicam as posições relativas dos modos infravermelho-ativos.

Na figura 4.4 (a) pode-se observar uma ampla banda de absorção localizada entre 3708 cm^{-1} e 3080 cm^{-1} atribuída a vibrações de estiramento de ligação (Mg-OH) e (O-H) de H_2O adsorvido na superfície da argila. A banda localizada na região de 1630 cm^{-1} é atribuída às moléculas de água coordenada na estrutura da PAL-500. Uma banda intensa em torno de 1032 cm^{-1} está associada a vibrações de estiramento de ligação (Si-O-Si) nos clusters tetraédricos distorcidos [SiO_4]. Enquanto a banda de baixa intensidade na região de 876 cm^{-1} está associada a vibração de estiramento de ligação (M-OH), onde (M = Al, Fe e/ou Mg)[159-161]. As bandas IR observadas no espectro da argila PAL-500 encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Bandas IR observadas no espectro da argila PAL-500.

Bandas IR (cm^{-1})	Atribuições	Referências
3708 e 3080	Ligação (Mg-OH) e (O-H) de H_2O adsorvido.	Augsburger et al.[159], Cai et al.[160], Liu et al.[161]
1630	Moléculas de água coordenada na estrutura da PAL-500.	Cai et al.[160], Liu et al.[161]
1032	Vibrações de estiramento de ligação (Si-O-Si)	Augsburger et al.[159], Cai et al.[160], Liu et al.[161]
876	Vibração de estiramento de ligação (M-OH), onde (M = Al, Fe e/ou Mg).	Augsburger et al.[159], Liu et al.[161]

No espectro observado na Figura 4.4 (b) é possível observar que as principais faixas de absorção dos nanocristais de α-AWO foram detectadas na região de 866 e 806 cm^{-1}. Estes dois modos A1u estão associados a vibrações de estiramento antissimétrico de ligação (←O←W←O←; →O→W→O→) nos clusters octaédricos distorcidos [WO_6][17,109,155,162,163]. Outras bandas de absorção também foram identificadas na região de 750 cm^{-1} e 677 cm^{-1} e estão associadas a vibrações das ligações (O-W-O) e (O-W-O-W-O-O), respectivamente. Enquanto a banda identificada à 632 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento antissimétrico dos átomos de

oxigênio presentes nas ligações (↙O↙W↖O↗W↘O↘)[162,163]. As bandas IR observadas no espectro dos nanocristais de α-AWO encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Bandas IR observadas no espectro dos nanocristais de α-AWO.

Bandas IR (cm^{-1})	Atribuições	Referências
866 e 806	Vibrações de estiramento antissimétrico de ligação (O-W-O)	Cavalcante et al. [2012], Chen et al.[99], Turkovic et al.[155], Pereira et al.[162], Pereira et al.[163].
750 e 677	Vibrações de estiramento antissimétrico dos átomos de oxigênio presentes nas ligações (↙O↙W↖O↗W↘O↘)	Pereira et al.[162], Pereira et al.[163].
632	Vibrações de estiramento de ligação (Si-O-Si).	Pereira et al.[162], Pereira et al.[163].

Já o espectro referente a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO apresentado na Figura 4.4 (c), exibiu bandas de absorção características da argila PAL-500 (sugerindo que sua estrutura básica não sofreu alteração) e dos nanocristais de α-AWO, apresentando apenas pequenas variações em suas intensidades, reforçando assim a ideia da ocorrência de interação entre os nanocristais de α-AWO com a superfície da argila PAL-500, corroborando assim com resultado exibido na Figura 4.3 (c)[102,164].

4.5 Espectrometria de fluorescência de raios- X

A técnica de FRX foi realizada afim de se obter as determinações qualitativas e semiquantitativas da composição química elementar das amostras. Os dados de FRX para os elementos químicos encontrados e o percentual (%) de cada elemento da argila PAL-500, dos nanocristais de α-AWO e da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO estão apresentados nas Figura 4.5 (a-c).

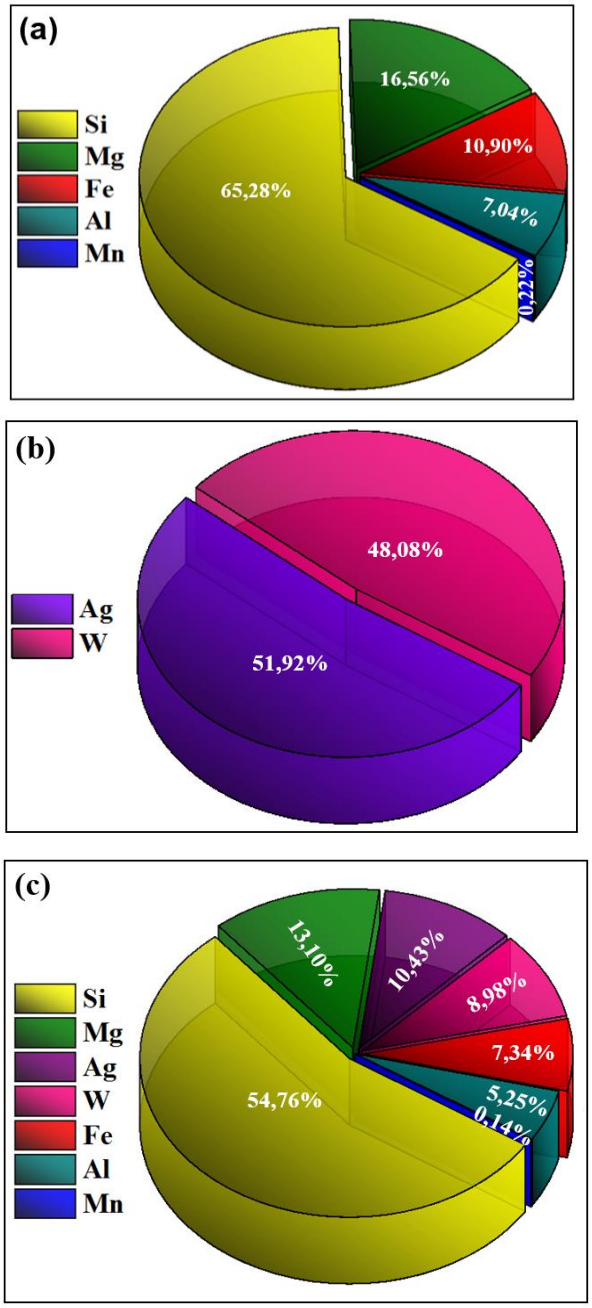


Figura 4.5. Composição química elementar estimada por FRX das amostras. a) Argila PAL-500, b) nanocristais de α-AWO, c) Argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO.

De acordo com dados de espectrometria de FRX, a argila PAL-500 (Figura 4.5 (a), é composta quimicamente pelos seguintes elementos: silício (Si = 65,28%), magnésio (Mg = 16,56%), ferro (Fe = 10,90%), alumínio (Al = 7,04%) e manganês (Mn = 0,22%). Este resultado encontra-se de acordo com o padrão de DRX, exibido na Figura 4.1(a), uma vez que todos os elementos identificados fazem parte da composição dos minerais que encontram-se presentes na argila PAL-500, sendo o Si, Al e Mg principais componentes da estrutura química e estrutural da Palygorskita [35,165].

A Figura 4.5 (b) mostra a composição química dos nanocristais de α-AWO, com a presença de prata (Ag = 51,92%) e tungstênio (W = 48,08%). Enquanto, a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO (Figura 4.5 (c)), exibe os elementos pertencentes à argila PAL-500 e aos nanocristais de α-AWO, apresentando valores de: Si = 54,76%, Mg = 13,10%, Fe = 7,34%, Al = 5,25%, e Mn = 0,14%) e (Ag = 10,43% e W = 8,98%). Porém é possível observar que tais porcentagens encontram-se abaixo dos valores padrão da argila PAL-500 e dos nanocristais de α-AWO, permitindo assim evidenciar que a concentração desejada entre ambos os materiais foi obtida com sucesso através do método por impregnação.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC)

As características morfológicas, superficiais e tamanho médio das amostras da argila PAL-500, dos nanocristais α-AWO e da argila PAL-500/*x*.nanocristais de α-AWO com (*x* = 10%, 20%, 30%, e 40%) foram investigados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e apresentados na Figura 4.6(a-f), respectivamente.

A micrografia presente na Figura 4.6(a) revela que argila PAL-500 possui uma morfologia fibrosa, com a presença de um grande número de partículas muito semelhantes a fitas, bastões e/ou agulhas com um tamanho médio de aproximadamente 900 nm. As morfologias e características semelhantes da Palygorskita são bem documentadas em diferentes estudos [32, 35,166]. Na micrografia ilustrada na Figura 4.6 (b), é possível observar que os nanocristais de α-AWO apresentam morfologia semelhante a hastes, o que corrobora com estudos já reportados pela literatura[17,18,118]. Estes nanocristais possuem ainda tamanho médio de aproximadamente 80 nm, e apresentam natureza aglomerada, como consequência de sua alta superfície química[167,168].

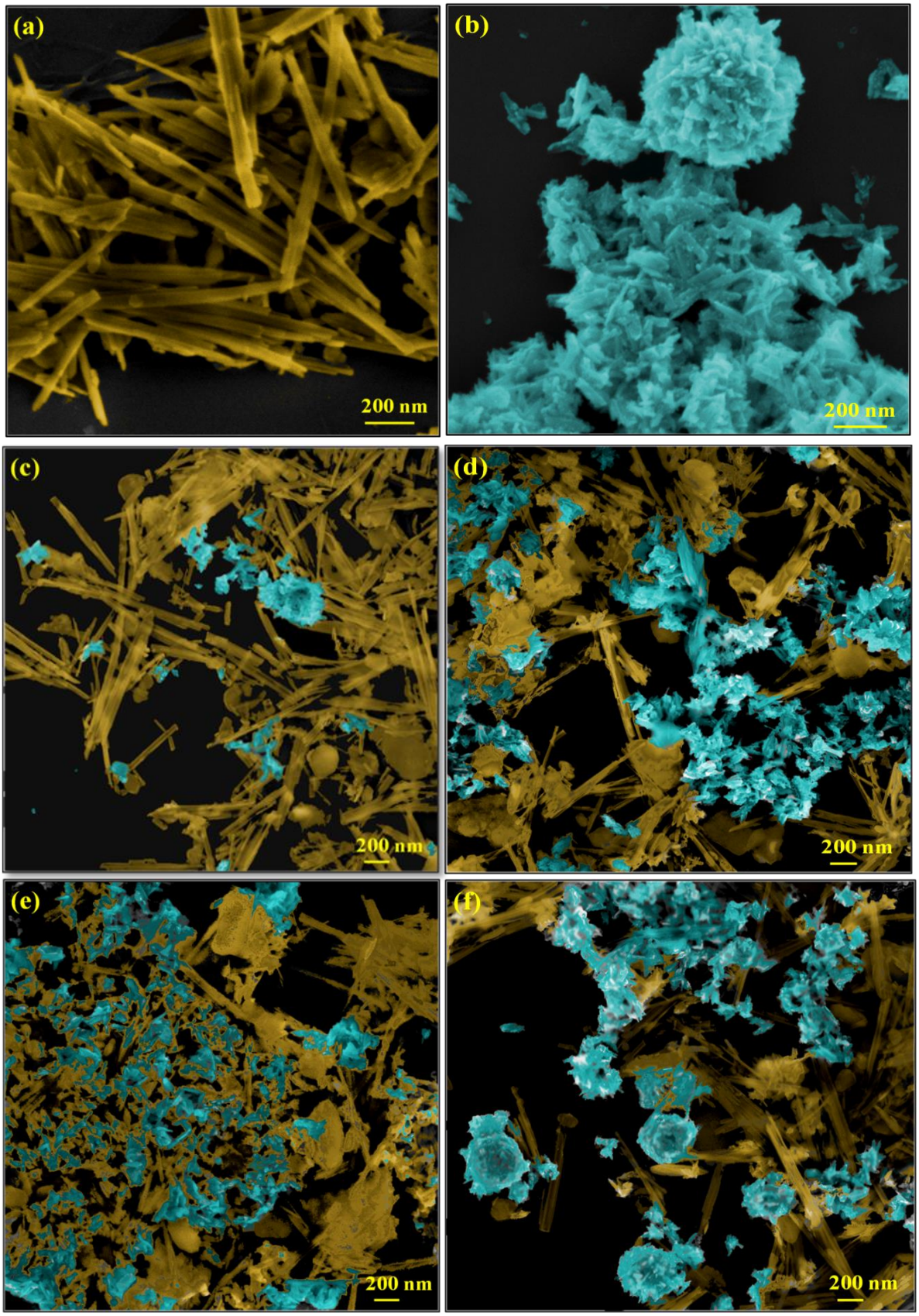


Figura 4.6 Micrografias de MEV-EC das amostras:**(a)** argila PAL-500, **(b)** nanocristais de α-AWO, **(c)** argila PAL-500/10% nanocristais de α-AWO, **(d)** argila PAL-500/ 20% nanocristais de α-AWO, **(e)** argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO e **(f)** argila PAL-500/40% nanocristais de α-AWO.

Em relação as micrografias das amostras modificadas (Figura 4.6(c-f)), podemos verificar que a argila PAL-500 não sofreu alteração na sua morfologia com a possível impregnação dos nanocristais de α-AWO (coloração azul), sugerindo que grande parte do catalisador ficou distribuída na superfície externa da argila PAL-500[169,170]. Na figura 4.6(c) é possível observar que uma baixa porcentagem destes nanocristais encontram-se dispersos na superfície da argila, auto agregando-se apesar do uso do ultrassom. Um fenômeno semelhante é observado na figura 4.6(d), porém nota-se que grande parte destes nanocristais a 20%, encontram-se distribuídos de uma forma mais aleatória na superfície da argila PAL-500.

Na micrografia exibida na Figura 4.6(e) verifica-se uma distribuição mais homogênea e uniforme dos nanocristais de α-AWO na superfície da argila PAL-500, fato que sugere que esta concentração é a melhor concentração percentual para uma boa dispersão sólido-sólido, favorecendo a distribuição dos sítios ativos do catalisador e, de certa forma, contribuindo para o aumento da sua eficiência, dificultando a recombinação do par e^-/h^+, bem como a ancoragem dos poluentes sobre o catalisador[169,170]. No entanto, o efeito contrário é observado na argila PAL-500/40% nanocristais de α-AWO (Figura 4.6(f)), onde verifica-se uma pior dispersão, apresentando uma distribuição não uniforme e a formação de vários grupos de agregados desses nanocristais.

4.7 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os estudos ópticos da argila PAL-500, dos nanocristais de α-AWO e argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO foram realizados através de medidas de reflectância no UV-Vis. Com o intuito da obtenção do gap de energia dos materiais, foram aplicadas as equações propostas por Kubelka-Munk[123]. Os valores da energia de E_{gap} das amostras estão ilustradas na Figura 4.7.

A Figura 4.7(a-c) mostra os espectros UV-Vis da argila PAL-500, dos nanocristais de α-AWO, e da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 4.7 (a), a argila PAL-500 exibe um valor E_{gap} em torno de 2,26 eV. Este valor, pode estar relacionado a contribuição dos níveis de energia no intervalo de band gap resultante da soma de defeitos dos óxidos existentes na argila, tais como: $(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$, SiO_2;

$(Mg_{1,71}Fe_{0,3})Al_4Si_5O_{18}$; $Fe_3Mg_7Si_5O_{18}$ e MnO_2, como previamente exibido no padrão de DRX da Figura 4.1(a).

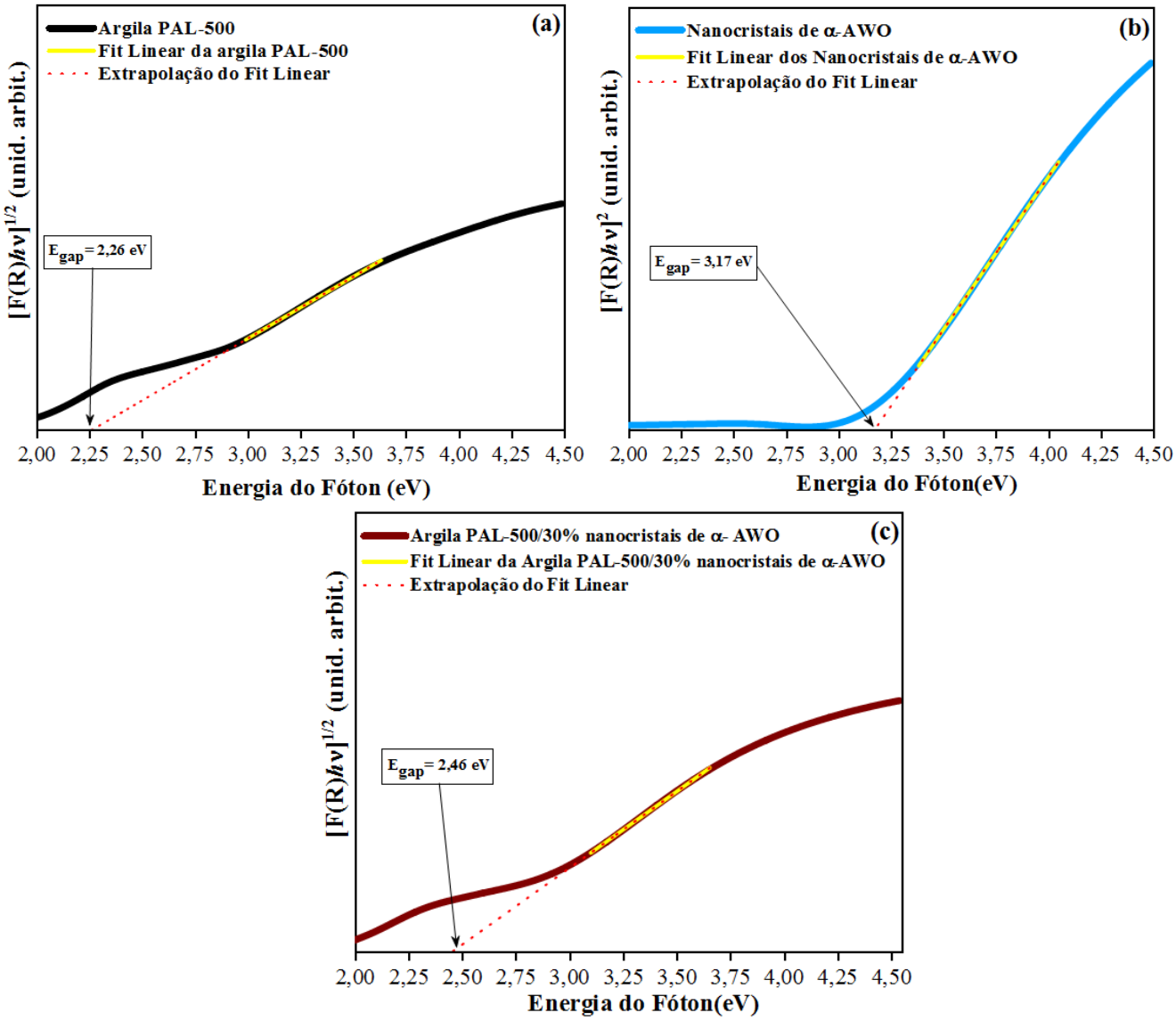


Figura. 4.7. Espectro UV-Vis das amostras. a) Argila PAL-500, b) Nanocristais de α-AWO, c) Argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO.

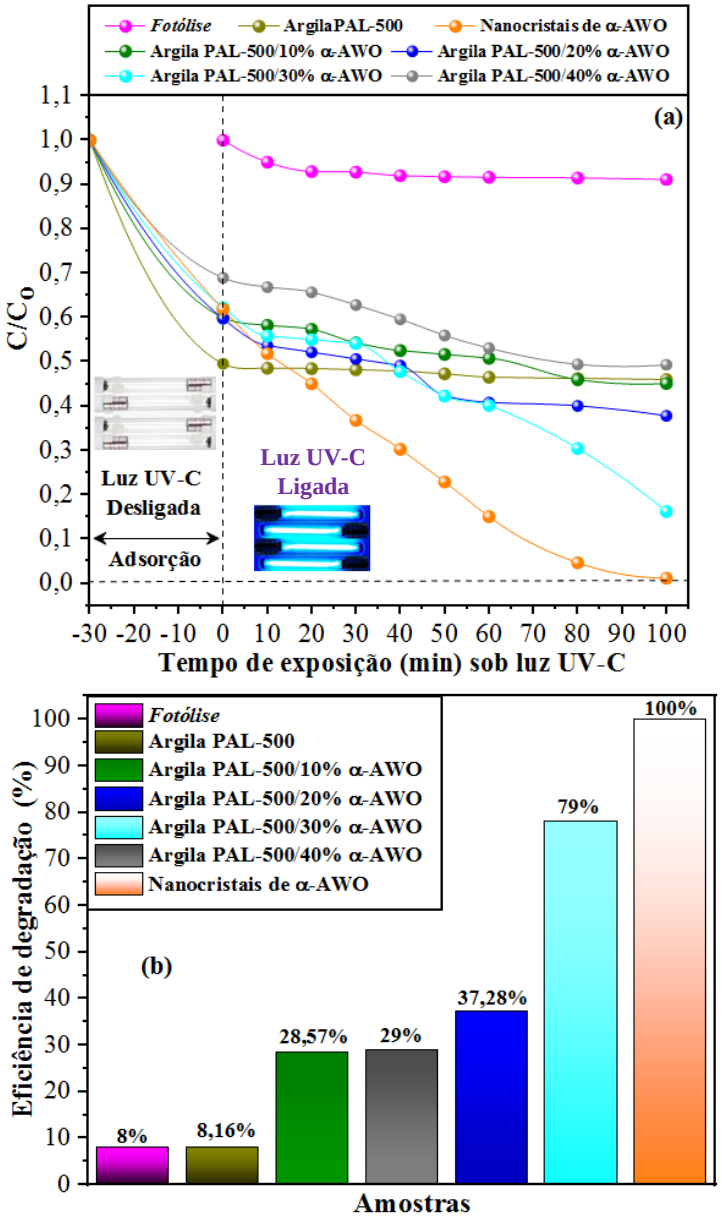
Na Figura 4.7(b) o espectro dos nanocristais de α-AWO revelam um valor de intervalo de banda óptica direta de 3,17 eV. Este resultado está de acordo com a literatura [17,21] e encontra-se associado à formação de níveis intermediários entre a BV e a BC, decorrentes de defeitos na sua estrutura, como, modificações nos ângulos das ligações e distorções dos clusters de $[WO_6]$ e [(AgOy) y = 2, 4, 6, e 7)][17,18,171].

Em relação ao espectro UV-Vis da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO, Figura 4.7 (c), é possível observar um ligeiro aumento no valor de Egap para 2,46 eV. Este valor pode estar relacionado ao efeito da interação dos nanocristais na superfície

da argila PAL-500, corroborando com a micrografia de (MEV) apresentada na Figura 4.6 (e), o que promove a participação sinergética entre os níveis de energia de ambos os materiais possibilitando assim a formação de um novo material com propriedades ópticas potenciais e possivelmente uma melhor eficiência da atividade fotocatalítica.

4.8 Atividade Fotocatalítica

As propriedades fotocatalíticas foram investigadas utilizando a argila PAL-500, os nanocristais de α-AWO e argila PAL-500/*x*.nanocristais de α-AWO com (*x* = 10%, 20%, 30%, e 40%) como catalisadores para a fotodegradação do corante catiônico Rodamina B (RhB) sob luz UV-C. Os resultados fotocatalíticos empregando luz UV-C são apresentados nas Figura 4.8(a−c) respectivamente.



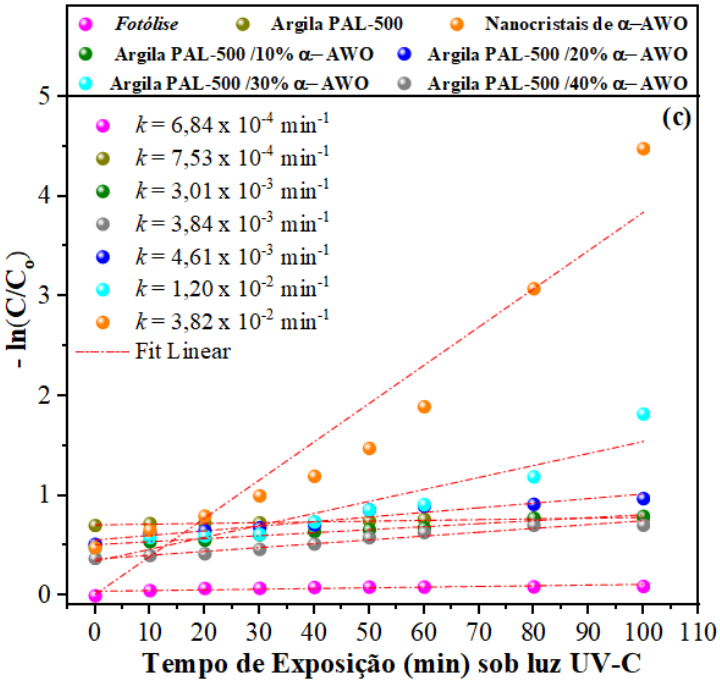


Figura 4.8. Curva de decaimento relativo da concentração do corante RhB no decorrer do tempo da (a) Fotólise, argila PAL-500, nanocristais de α-AWO, argila PAL-500 /10% nanocristais de α-AWO, argila PAL-500/20% nanocristais α-AWO, argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO, argila PAL-500 /40% nanocristais de α-AWO, (b) eficiência de degradação das amostras (c) perfis cinéticos de fotodegradação.

Na Figura 4.8 (a) é apresentado o decaimento relativo da concentração do corante RhB, onde os primeiros 30 minutos no escuro indicaram apenas o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante RhB na superfície dos fotocatalisadores. Depois deste processo, a solução do corante RhB apresentou uma redução da sua concentração, indicando o processo de degradação fotocatalítica do corante.

A eficiência de degradação da RhB ilustrado na Figura 4.8 (b) apresentou as seguintes porcentagens: 8% (fotólise); 8,16% (argila PAL-500); 28,57% (argila PAL-500 /10% nanocristais de α-AWO); 37,28% (argila PAL-500 /20% nanocristais de α-AWO); 79% (argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO); 29% (argila PAL-500 /40% nanocristais de α-AWO) e 100% (nanocristais de α-AWO) respectivamente. Verifica-se que os nanocristais apresentaram uma ótima eficiência de degradação da solução do corante RhB. Enquanto na fotólise observou-se uma eficiência quase insignificante, indicando a alta estabilidade estrutural e grande resistência do corante RhB quando utilizada apenas irradiação UV-C [172,173]. É possível observar ainda na figura 4.8(b) a baixa eficiência da argila PAL-500, que é atribuída apenas ao processo de adsorção, uma vez que esta não apresenta sítios catalíticos ativos[174, 175]. Em contrapartida, o

aumento do teor dos nanocristais de α-AWO na argila PAL-500 promoveram a melhoria da taxa de degradação até ao limite de 30%. A diminuição considerável na taxa de degradação da argila PAL-500/40% nanocristais de α-AWO pode ser atribuída a pior dispersão dos nanocristais na superfície da argila PAL-500 como visto na Micrografia de (MEV) ilustrada na Figura 4.6(f), fato que desfavorece a distribuição dos sítios ativos do catalisador no suporte e aumenta a competição das moléculas do substrato em relação aos sítios ativos, favorecendo assim a recombinação das cargas fotogeradas, e a diminuição de sua eficiência catalítica[169, 170].

A cinética de reação de degradação do corante RhB utilizando a argila PAL-500, os nanocristais de α-AWO, e argila PAL-500/*x*. nanocristais de α-AWO com (*x* = 10%, 20%, 30%, e 40%) como catalisadores (Figura 4.8 (c)), foi calculada aplicando o modelo de pseudo-primeira ordem expresso na equação (9) para obter as constantes de velocidade (k):

$$-\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = kt \tag{9}$$

Onde C_o é a concentração inicial (0 min) da solução aquosa do corante e C_n é a concentração da solução aquosa do corante em diferentes tempos (n=10, 20, 30 min, etc) sob irradiação UV-C, *t* é o tempo de exposição, e k é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O ajuste cinético de pseudo primeira ordem para cada processo utilizando a argila PAL-500, os nanocristais de α-AWO, argila PAL-500/x. nanocristais de α-AWO com (x= 10%, 20%, 30%, 40%) Figura 4.8(c), revelaram que os nanocristais de α-AWO e a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO, são os catalisadores mais eficazes e eficientes para a degradação do corante RhB, como mostra a tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores das constantes cinéticas k na degradação da RhB utilizando a argila PAL-500, nanocristais de α-AWO e argila PAL-500/x. nanocristais de α-AWO com (x= 10%, 20%, 30%, 40%).

Fotocatalisador	***Processo Fotocatalítico***	***k(min^{-1})***
-	Fotólise	6,84 x 10^{-4} min^{-1}
Argila PAL-500	Fotocatálise	7,53 x 10^{-4} min^{-1}
Argila PAL-500 /10% de α-AWO	Fotocatálise	3,01 x 10^{-3} min^{-1}
Argila PAL-500 /20% de α-AWO	Fotocatálise	4,61 x 10^{-3} min^{-1}
Argila PAL-500 /30% de α-AWO	Fotocatálise	1,20 x 10^{-2} min^{-1}
Argila PAL-500 /40% de α-AWO	Fotocatálise	3,84 x 10^{-3} min^{-1}
Nanocristais de α-AWO	Fotocatálise	3,82 x 10^{-2} min^{-1}

O valor da velocidade cinética da argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO é cerca de 16 vezes maior, quando comparada a argila PAL-500, como ilustrado na tabela 4.5. Tal fato pode ser atribuído ao efeito sinergético entre os 30% dos nanocristais e a matriz mineral, bem como a forma em que os nanocristais encontram-se distribuídos na superfície da matriz, com ilustra a micrografia de (MEV-EC) apresentada na Figura 4.6(e), fato que pode ter favorecido o acesso do corante aos sítios ativos do catalisador, favorecendo a formação de radicais HO• na BV e O_2' na BC, promovendo a fotodegradação da solução aquosa do corante RhB[169,176,177]. Dessa forma, diante dos resultados expostos e considerando o elevado preço do α–Ag_2WO_4, sugere-se que a argila PAL-500 /30% de nanocristais α-AWO seja um catalisador viável para a fotodegradação da RhB.

4.9 Possível Mecanismo Fotocatalítico

Com base nos nossos dados experimentais, foi proposto um mecanismo fotocatalítico para a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO (Figura 4.9). A argila PAL-500 possui sítios catalíticos inativos, servindo como suporte natural para os nanocristais de α-AWO. A presença de distorções nos clusters [(AgOy) y = 2, 4, 6, e 7)] e [WO_6] provoca a polarização da rede dos nanocristais de α-AWO, levando ao

aparecimento de níveis intermediários de energia no intervalo de band gap. Quando ocorre a exposição à iluminação UV-C, são estimuladas transições eletrônicas envolvendo a participação de níveis de energia entre clusters ordenados (ord) e desordenados (des) (formação de pares e'/h$^-$ fotogerados). O processo de separação eficaz da carga e a baixa taxa de recombinação entre pares e'/h$^-$ fotogerados são responsáveis pela eficiência fotocatalítica. Estes pares e'/h$^-$ desempenham um papel importante na produção de radicais hidroxil ($OH^{\bullet}$), radicais superóxidos (O_2'), e radicais hidroperoxil ($HO_2^{\bullet}$), espécies mais oxidantes nas reações químicas para a degradação ou mineralização de corantes orgânicos[18, 178-180]. Assim, a fotodegradação das moléculas de RhB, utilizando a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO como fotocatalisador sob luz UV-C podem ser bem descritos pelas seguintes equações:

$$\xrightarrow{h\nu=4.88\ eV} \alpha\text{–}\ Ag_2WO_{4(defeitos)} \rightarrow e' + h^{\bullet} \text{ or } [clusters]'_{ord} - [clusters]^{\bullet}_{des} \quad (10)$$

$$\xrightarrow{h\nu=4.88\ eV} 30\%.\alpha - AWO_{(defeitos)}/PAL - 500 \rightarrow e' + h^{\bullet} \text{ or } [clusters]'_{ord} - [clusters]^{\bullet}_{des} \quad (11)$$

$$\xrightarrow{h\nu=4.88\ eV} \text{Corante RhB} \rightarrow Corante\ \text{RhB*} \quad (12)$$

$$H_2O + [clusters]^{\bullet}_{des} \rightarrow [clusters]^{\bullet}_{des} \ldots H_2O_{(ads)} \quad (13)$$

$$[clusters]^{+}_{dis} + H_2O_{(ads)} \rightarrow [clusters]^{x}_{des} + HO^{\bullet}_{(ads)} + H^{*}_{(ads)} \quad (14)$$

$$[clusters]^{+}_{des} + HO^{-}_{(ads)} \rightarrow [clusters]^{x}_{des} + HO^{\bullet}_{(des)} \quad (15)$$

$$[clusters]^{-}_{ord} + O_{2(ads)} \rightarrow [clusters]^{x}_{ord} + O'_{2(des)} \quad (16)$$

$$O'_{2(des)} + H^{+}_{(ads)} \rightarrow HO^{\bullet}_{2(des)} \quad (17)$$

$$2HO^{\bullet}_{2(des)} \rightarrow O_{2(ads)} + H_2O_{2(ads)} \quad (18)$$

$$H_2O_{2(ads)} + O'_{2(des)} \rightarrow HO^{\bullet}_{(ads)} + HO'_{(ads)} + O_{2(ads)} \quad (19)$$

$$\xrightarrow{h\nu=4.88\ eV} \text{Corante RhB*} + HO^{\bullet}_{(ads)} + O'_{2(des)} + HO^{\bullet}_{2(des)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (20)$$

Estes vários ciclos de foto-oxidação ocorrem continuamente enquanto o sistema é exposto à irradiação UV-C (100 min).

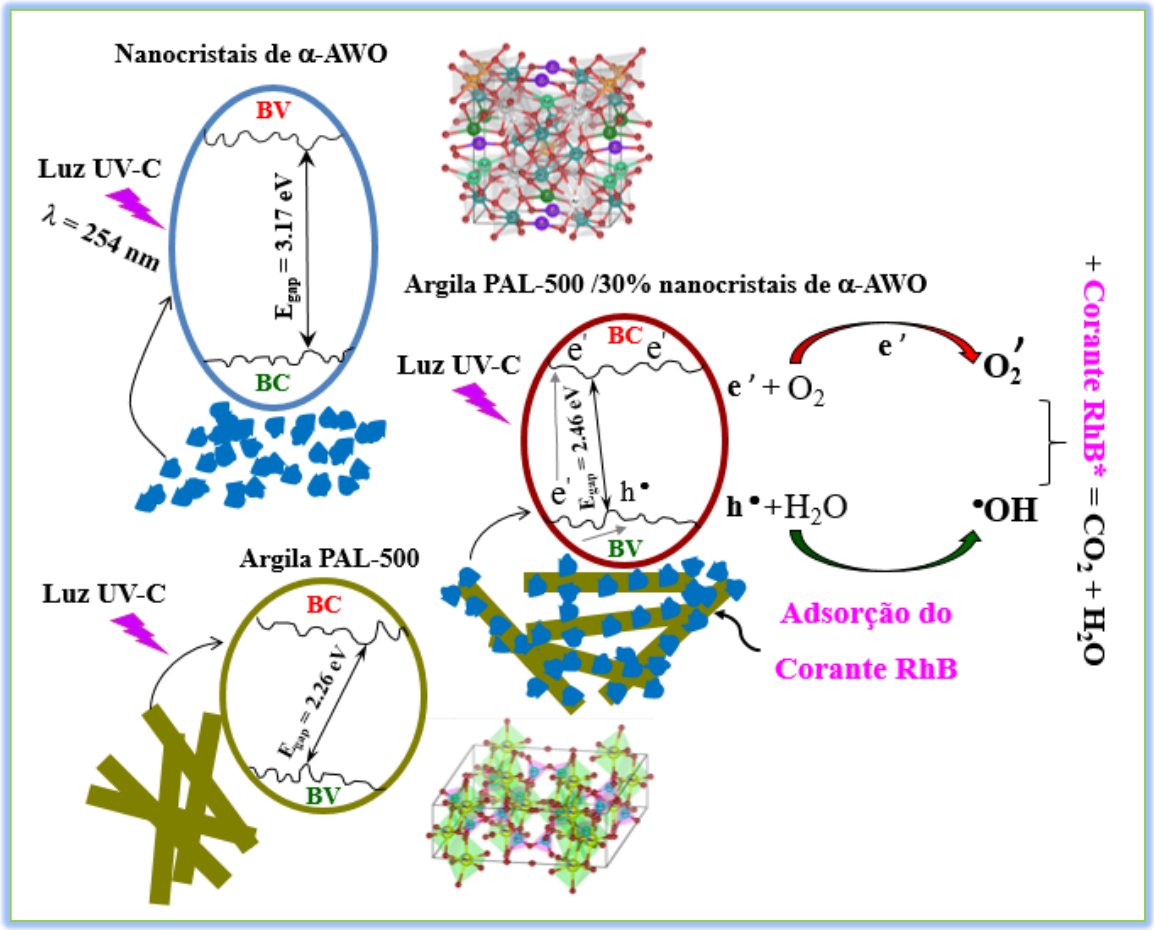


Figura 4.9. Mecanismo fotocatalítico proposto para a degradação da RhB utilizando a argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO sob iluminação UV-C.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante os resultados obtidos, pode-se concluir:

✓ A purificação, tratamento da PAL-500 e a síntese dos nanocristais de α-AWO e da argila PAL-500/ 30% nanocristais de α- AWO foram bem sucedidas;

✓ Os padrões de DRX indicaram que a argila PAL-500 é constituída pela mistura de fases com os diferentes óxidos, sendo a Palygorskita $(Mg_{0,669}Al_{0,331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$ como óxido majoritário, com estrutura monoclínica e grupo espacial (C2/m). Os nanocristais de α-AWO apresentaram principais picos de difração para a fase α-Ag_2WO_4 com estrutura ortorrômbica e grupo espacial (*Pn*2*n*). Enquanto a argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO apresentou picos de difração referentes aos óxidos tanto do padrão da PAL-500 quanto dos nanocristais de α-AWO.

✓ Os espectros Raman e FT-IR exibiram as vibrações e os modos ativos característicos da PAL-500 e dos nanocristais de α-AWO. Os espectros Raman para argila PAL-500/30% nanocristais de α-AWO apresentou modos relativos apenas aos nanocristais de α-AWO, enquanto o FT-IR apresentou vibrações característica de ambos os materiais.

✓ A espectroscopia de Fluorescência de raios-X (FRX) apontou a presença percentual dos elementos presentes nas amostras.

✓ Os espectros UV-Vis para a Argila PAL-500, Nanocristais de α-AWO, e a Argila PAL-500 /30% nanocristais de α-AWO apresentaram os valores de intervalo de banda óptica de 2,26, 3,17 e 2,46 eV, respectivamente.

✓ Os testes catalíticos mostraram que a argila PAL-500 possui uma eficiência fotocatalítica baixa de aproximadamente 8,16%, porém quando modificada com 30 % de nanocristais de α-AWO apresentou uma melhoria no desempenho fotocatalítico

com a degradação de cerca de 79% do corante RhB em 100 minutos sob irradiação UV-C, evidenciando sua eficiência como fotocatalisador de baixo custo.

REFERÊNCIAS

1) ULLAH, R. et al. Assessment of groundwater contamination in an industrial city, Sialkot, Pakistan, **African J. Environm. Sci. Technol**., v. 3, n. 12, pp. 429-446, 2009.

(2) COSTA, D.M.A. et al. Avaliação da necessidade do reuso de águas residuais. **Holos**, v. 21**,** pp. 81-101, 2005.

(3) ASSIS, F.C.C. et al. Removal of organic pollutants from industrial wastewater - performance evaluation of inorganic adsorbents based on pillared clays, **Desalination and Water Treatment.**, v. **39**, n.1-3, pp. 316-322,2012.

(4) GLAZE, W.H. et al. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone Sci. Eng,**. n.4, v.9, 335–352, 1987.

(5) LONG, Y. et al. Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria. **J. Colloid Interface Sci.**, v.481, pp. 47–56, 2016.

(6) ZHANG, J. et al. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles onto fluorinated carbon fabrics for contaminant removal and oil-water separation. **Sep. Purif. Technol.**, vol. 174, pp. 312– 319, 2017.

(7) ZIOLLI, R.L. et al. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO2. **Quim. Nova**, vol. 21, no.3, pp.319-325, 1998.

(8) MOURÃO, H.A.J.L. et al. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova.,** vol. 32, n. 8, pp. 2181-2190, 2009.

(9) YU, K. et al.Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO3: Pathways and Mechanism. **J. Phys. Chem. A.,** vol.113, n. 37, pp. 10024 – 10032, 2009.

(10) HEO, J.N. et al. Self-assembled electronrich interface in defected ZnO:rGO-Cu:Cu_2O, and effective visible light-induced carbon dioxide photoreduction. **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 266, pp.118648, 2020.

(11) MORALES-HERNÁNDEZ, G. et al. Improving platinum dispersion on SBA-15 by titania addition. **Rev. Mex. Ing. Quim**., vol.19, n. 2, pp. 997-1010, 2019.

(12) FOO, Y.T. et al. Optimised Co-Precipitation synthesis condition for oxalate-derived zirconia nanoparticles. **Ceram. Int.,** vol.45, n. 17, pp. 22930-22939, 2019.

(13) COSTA, M. J. S. et al. Investigation of charge recombination lifetime in γ- WO_3 films modified with Ag^0 and Pt^0 nanoparticles and its influence on photocurrent density. **Ionics**, vol.24, pp. 3291–3297, 2018.

(14) NUBLA, K. et al. Ag nanoparticles anchored Ag_2WO_4 nanorods: An efficient methanol tolerant and durable Pt free electro-catalyst toward oxygen reduction reaction. **Electrochim. Acta**., vol. 340, pp. 135942, 2020.

(15) SKARSTAD, P.M.; GELLER, S. $(W_4O_{16})_8$ − Polygon in the high temperature modification of silver tungstate. **Mater. Res. Bull.,** vol.10, pp. 791–799, 1975.

(16) VAN DEN BERG, A.J.; JUFFERMANS, C.A.H. The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4. **J. Appl. Crystallography**., vol.15, pp. 114–116., 1982.

(17) CAVALCANTE, L.S. et al. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α-Ag_2WO_4 Microcrystals. **Inorg. Chem**., vol. 51, n. 20, pp. 10675–10687, 2012.

(18) ROCA, R.A. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α-Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catal. Sci. Technol.,** vol. 5, n. 8, pp. 4091–4107, 2015.

(19) LEMOS, P.S. et al. Synthesis and characterization of metastable β-Ag_2WO_4: an experimental and theoretical approach. **Dalt. Trans**., Vol.45, n. 3, pp. 1185–1191, 2016.

(20) LI, Y. et al. In situ loading of Ag_2WO_4 on ultrathin g-C_3N_4 nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance. **J. Hazard. Mater**., vol. 313, pp. 219–228, 2016.

(21) XU, H. et al. A construction of Ag-modified raspberrylike AgCl/Ag_2WO_4 with excellent visible-light photocatalytic property and stability. **Mater. Res. Bull**. vol.102, pp. 342–352, 2018.

(22) Yin, H. et al. Surfactant-assisted synthesis of direct Z-scheme AgBr/β-Ag_2WO_4 heterostructures with enhanced visiblelight- driven photocatalytic activities. **Mat. Sci. Semicon. Proc**.vol.105, pp. 104688, 2020.

(23) DUTTA, D.P. et al. High Adsorption Capacity for Cationic Dye Removal and Antibacterial Properties of Sonochemically Synthesized Ag_2WO_4 Nanorods. **Eur. J. Inorg. Chem**., vol. 2014, n. 33, pp. 5724–5732, 2014.

(24) DA SILVA, L.F. et al. Acetone gas sensor based on α-Ag_2WO_4 nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. **J. Alloys Compd.**, vol. 683, pp.186–190, 2016.

(25) Friehs, E. et al. Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.** vol.29, pp. 1–28, 2016.

(26) Zhang, F. et al. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. **Colloids Surfaces a Physicochem. Eng. Asp.**, vol. 509, pp. 474–483, 2016.

(27) ARAÚJO MELO, D. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts. **J. Alloys Compd**., vol.344, n. 1-2, pp. 352–355, 2002.

(28) LIU, J.; ZHANG, G. Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: a review. **Phys. Chem.,** vol. 16, n. 18, pp. 8178–8192, 2014.

(29) LUO, Y. et al. Facile fabrication of Ag_3VO_4/attapulgite composites for highly efficient visible light-driven photodegradation towards organic dyes and tetracycline hydrochloride. **J. Nanopart. Res.,** vol. 19, n. 12, pp 385, 2017.

(30) NEAMAN, A.; SINGER, A. The effects of palygorskite on chemical and physicochemical properties of soils: a review. **Geoderma**. vol. 123, n. 3-4, pp. 297–303, 2004.

(31) GU, Y. et al. Structure, morphology and photocatalytic activity of attapulgite/Ag_3PO_4 hybrids synthesized by a facile chemical precipitation route. **J. Mater Sci.-Mater. El**. vol. 26, pp. 5237–5242, 2015.

(32) Xavier, K.C.M. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Appl. Clay Sci.,** vol.119, pp. 338–347, 2016.

(33) CHEN, D. et al. Synthesis and characterization of a microfibrous TiO_2–CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Appl. Clay Sci.** vol.87, pp. 285–291, 2014.

(34) GUAN, Y. et al. Synthesis of acidified palygorskite/BiOI with exceptional performances of adsorption and visible-light photoactivity for efficient treatment of aniline wastewater. **Appl. Clay Sci.**, vol. 114, pp. 124– 132, 2015.

(35) LUO, Y.; LUO, J.; HUA, Y.; YAO, J.; CHEN, S.-M.; LIU, X. One pot synthesis of α- $AgVO_3$/palygorskite nanocomposite with enhanced photocatalytic activity using triple roles of palygorskite: supporter, dispersant and growth-directing agent. **Dalton Trans**.vol. 47, pp. 16855-16861, 2018.

(36) WOODFORD, C. Water pollution: an introduction. 2020. Disponível em:http://www.explainthatstuff.com/waterpollution.html. Acesso em: 01/07/2020.

(37) DAVID NOEL S, RAJAN MR. Impact of Dyeing Industry Effluent on Groundwater Quality by Water Quality Index and Correlation Analysis. **J. Pollution Effects & Control.**, v.2, n.2, pp. 1-4, 2014

(38) KUNZ, A. et al. novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

(39) MKHALID, I.A. Photocatalytic Degradation of Herbicides under Visible Light using Pd- WO_3 Nanorods. **Ceram. Internat.,** 42, 15975–15980, 2016.

(40) MOHITE, S.V. et al. Photoelectrocatalytic Activity ofImmobilized Yb Doped WO_3 Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange Dye. **J. Energy Chem.**, v. 26, n. 3, p. 440-447, 2017.

(41) TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. 2004. 136 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) –Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(42) ABIT – Perfil do Setor. Dados gerais do setor referentes a 2019. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 10 jun. 2020.

(43) COGO, MARINA DA CUNHA. Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do Estado do Rio Grande do Sul.2011. 48p. Trabalho de Conclusão de (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

(44) FERREIRA, V. X., et al. O uso sustentável da água: a produção mais limpa em uma indústria têxtil do estado de São Paulo. **Revista Brasileira Multidisciplinar [ReBram]**, vol. 22, n. 3, pp. 119, 2019.

(45) LEDAKOWICZ, S. et al. Biodegradation, decolorization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **J. Biotechnology**, v. 89, pp. 175-184, 2001.

(46) GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quím. nova,** v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

(47) BRUNELLI, T.F.T. et al. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluentes têxtil utilizando foto ânodo de Ti/TiO_2. **Quím. Nova**, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.

(48) LALNUNHLIMI, S., KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. Brazilian **J. Microbiol**. vol. 47, pp. 39–46, 2016.

(49) ALMEIDA, M.K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina- B utilizando nanopartículas de óxido de titânio. 2011 Dissertação de Mestrado, UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

(50) RICHARDSON, S. D. et al. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. Ground Water. v. 42, n. 5, p.678–688, 2004.

(51) Budavari, S. (ed.). The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc., 1989., p. 1301.

(52) WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO_2@TiO_2 nano-spheres. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 185, p. 19-25, 2007.

(53) NOBRE, F. X. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de tungstatos de prata obtidos via síntese hidrotérmica assistida por sonificação química. 2017.p123. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, AM.

(54) ROCHART, J. et al. Toxicological study of a fluorescent tracer: Rhodamine B. **Toxicological European Research**, v.1, pp. 23-26, 1978.

(55) IGNACHEWSKI, F. et al. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+}. **Quím. Nova**, v. 33, p. 1640-1645, 2010.

(56) PEIXOTO, F. P. et al. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 9, 2013.

(57) BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, 2018-2022, 2009.

(58) NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, E.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, v.1, n. 1, pp. 69-72, 1998.

(59) PELEYEJU, M. G.; AROTIBA, O. A. Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 4, n. 10, p. 1389–1411, 2018.

(60) RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chem. Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

(61) PERALTA-ZAMORA, P. et al. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova,** v. 20, p. 186-190, 1997.

(62) FIOREZE, M. et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 79-91, 2014

(63) FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L., Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada no tratamento de esgoto sanitário secundário, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.9, n. 4, pp. 335- 342, 2004.

(64) FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Eletrode, **Nature**, v. 238, pp. 37, 1972.

(65) AUGUGLIARO, V. "The combination of photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance". **J.Photochem. Photobiol. C.,** v. 7**,** pp. 127-144, 2006.

(66) RAJESHWAR, K. Hydrogen Generation at Irradiated Oxide Semiconductor–Solution Interfaces. **J. Appl. Electrochem.,** v. 37, p. 765-787, 2007.

(67) COSTA, M.J.S. Filmes finos de WO_3 modificados com nanopartículas metálicas: propriedades ópticas, estruturais e fotoeletrocatalíticas para a degradação de progesterona em meio aquoso sob irradiação visível. 2018. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

(68) SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO_2 visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatálise heterogênea. 2007. 15p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

(69) GRAÇA, M.P.F. et al. Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO_2 nano-powder. **Int. J. Nanoelec. Mater.**, v. 3, pp. 99, 2010.

70) YAHIA CHERIF, L. et al. Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO_2 on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 10, p. 3813–3819, 2014.

(71) KOSERA, V. S. et al. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 184–191, 2017.

(72) OLIVEIRA, J. S. D. et al. Preparation of mesoporous Fe_2O_3-supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-Fenton catalysts to degrade organic pollutant. **Mater. Res.**, v.19, n. 6, p.1399-1406, 2016.

(73) LUO, Y. et al. One pot controllable synthesis of palygorskite/bismuth oxyiodide hierarchical microspheres for improved visiblelight photocatalytic performance. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp**. V. 578, p.123573, 2019.

(74) SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. S. Paulo,1992.

(75) SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das Hormitas (paligorsquita-atapulgita-sepiolita). **Cerâmica**, v. 30, n.179, p. 319-36, 1984.

(76) COELHO, A. C. V. et al. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quím. Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

(77) AGUIAR, M.R.M.P. et al. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Quím. Nova**, vol. 25, n. 6B, pp. 1145- 1154, 2002.

(78) FRANK-KAMENETSK, V.A. A Crystallochemical Classification of Simple and Interstratified Clay Minerals. **Clay Minerals Bulletin**, vol. 4, n.24, pp. 161-172, 1960.

(79) BRIGATTI, M. et al. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. Handbook of Clay Science., BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Espanha, 2006.

(80) NEWMAN, A.C.D., Chemistry of clays and clays minerals, London: Longman Scientific Technical, 1987.

(81) ROSSETTO, E.et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova** v. 32, p. 2064-2067, 2009.

(82) ANDERSON, R. L. et al. Clay swelling – A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201-216, 2010.

(83) KAUR, T. et al. Solar assisted degradation of carbendazim in water using clay beads immobilized with TiO_2 & Fe doped TiO_2. **Solar Energy**, v. 162, p. 45–56, 2018.

(84) SRAW, A. et al. Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO_2 immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7035–7043, 2018.

(85) ZHANG, Y. et al. A novel mixed-phase tio_2/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. **Chemical Engineering Journal**. v. 172, pp. 936-943, 2011.

(86) MISHRA, A. et al. Effect of g-C_3N_4 loading on TiO_2/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 406–415, 2018a.

(87) MISHRA, A. et al. Clay supported TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 6, n. 5, p. 6088–6107, 2018b.

(88) VAIZOĞULLAR, A. İ. TiO_2/ZnO Supported on Sepiolite: Preparation, Structural Characterization, and Photocatalytic Degradation of Flumequine Antibiotic in Aqueous Solution. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 6, pp. 689–697, 2017.

(89) CHONG, M. N. et al. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. *117, n.* 1-2, p. 233-242, 2009.

(90) KAMESHIMA, Y. et al. Preparation and properties of TiO_2/montmorillonite composites. **Applied Clay Sci.**, v. 45, n. (1-2), pp. 20–23, 2009.

(91) LI, Y. et al. Preparation and photocatalytic activity of sepiolite supported nano TiO_2 composite photocatalysts prepared by electrostatic self-assembly method. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities,** 25, 871-876, 2011.

(92) NAING, H. H. et al. Sepiolite supported $BiVO_4$ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants: Insight into the interface effect towards separation of photogenerated charges. **Science of The Total Environment**, v. *722*, p. 137825, 2020.

(93) CHEN, D. et al. Synthesis and characterization of a microfibrous TiO_2–CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Appl. Clay Sci.** vol.87, p. 285–291, 2014.

(94) ZHAO, X. S. et al. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 35, p. 2075, 1996.

(95) SALES, H. B. SnO_2 suportado em argila para síntese de Biodiesel, 2009, 88p. Dissertação (Mestrado em Química) -CCEN/UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.

(96) LUZ, A. B., & ALMEIDA, S. L. Atapulgita e Sepiolita. In: A. B. Luz, & S. L. Almeida, Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, p. 201-215, 2005.

(97) POST, J.L.; CRAWFORD, S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 232, 2007.

(98) BAILEY, S.W. Structures of layer silicates: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Londres: Brindley GW & Brown G ed, p. 1–123, 1980.

(99) CHEN, H.; et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 346- 354, 2007.

(100) OLIVEIRA, Andrea M. B. M.; COELHO, L. F. O.; GOMES, Saloana S. S.; COSTA, Israel F.; FONSECA, Maria G.; SOUSA, Kaline S.; ESPÍNOLA, José G. P.; SILVA FILHO, Edson C. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution—Kinetic and Equilibrium Studies. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 224, n. 1687, p. 1-13, 2013.

(101) SUÁREZ. M.; GARCÍA-ROMERO, E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. **Applied Clay Science.** 31, 154, 2006.

(102) GONZALEZ, F. et al. Structural and textural evolution of Al- and Mg-rich palygorskites, I. Under acid treatment. **Applied Clay Science**, v. 4, p. 373- 388, 1989.

(103) OLIVEIRA. A. M. B. M. et al. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution-Kinetic and Equilibrium Studies. **Water Air Soil Pollut**, v. 224, p. 1686-1687, 2013.

(104) CHEN, D.; DU, Y.; ZHU, H.; DENG, Y. Synthesis and characterization of a microfibrous TiO_2–CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, vol. 87, p. 285-291, 2014.

(105) KREKELER, M. P. S.; GUGGENHEIM, S. Defects in microstructure in palygorskite–sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 98-105, 2008.

(106) ASSIS, M. et al. Unconventional Magnetization Generated from Electron Beam and Femtosecond Irradiation on α-Ag_2WO_4: A Quantum Chemical Investigation. **ACS Omega**. v.5, p.10052-10067, 2020.

(107) FOGGI, CC; et al. Synthesis and evaluation of alpha-Ag_2WO_4 as novel antifungal agente. **Chemical Physics Letters**, v. 674 pp. 125-129, 2017.

(108) WANG, Q. P.et al.. Preparation of fine Ag_2WO_4 antibacterial powders and its application in the sanitary ceramics. **Adv. Mater. Res.** v. 284-286 1321, 2011.

(109) NOBRE, F.X et al. Antimicrobial properties of α-Ag_2WO_4 rodlike microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, p. 104620, 2019.

(110) PINATTI, I. M. et al. Luminescence properties of α-Ag_2WO_4 nanorods co-doped with Li^+ and Eu^{3+} cations and their effects on its structure. **J. Lumin**. v. 206, pp. 442-454, 2019

(111) ZHANG, R. et al. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of rod-like nanosized silver tungstate. **Micro & Nano Letters**, v.7**,** n.12, p. 1285, 2012.

(112) GEORGE, T. et al. Synthesis and characterization of nanophased silver tungstate. **Pramana - Journal of Physics**, v. 65, n. 5, p. 793–799, 2005.

(113) SILVA, A. Estudo estrutural, morfológico, elétrico e óptico de cristais de a-Ag_2WO_4 dopados com Mo6+ via co-precipitação assistida por PVP. 2015, p 87. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista- São Paulo

(114) WAHAB, R. et al. Synthesis, characterization and effect of pH variation on zinc oxide nanostructures. **Materials Transactions**, v. 50, n. 8, p. 2092- 2097, 2009.

(115) KIM, D.; OH, S. Agglomeration behavior of chromia nanoparticles prepared by amorphous complex method using chelating effect of citric acid., **Mater. Lett.** v. 59, p. 976–980, 2005.

(116) PINATTI, I. M. et al. Structural and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped α-Ag_2WO_4 synthesized by the green coprecipitation methodology. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 17673–17685, 2015.

(117) ANDRÉS, J. et al. Structure and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α-Ag_2WO_4 induced by electron irradiation. **Sci. Rep**., Nature Publishing Group, v. 4, 2014.

(118) LONGO, V. M. et al. Potentiated electron transference in α-Ag_2WO_4 microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent. **J. Phys. Chem. A**., v. 118, n. 31, p. 5769, 2014.

(119) SELVAMANI, M. et al. Ag@$Ag_8W_4O_{16}$ nanoroasted rice beads with photocatalytic, antibacterial and anticancer activity. Materials Science and Engineering: C, v. 60, p. 109-118.

(120) LOPES, J.D.S. et al. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Appl. Clay Sci**., v. 168, 295-303, 2019.

(121) MOMMA, K., Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. Journal of Applied Crystallography, v.41, n.3, p. 653–658, 2008.

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

(123) KUBELKA, P., MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche. Zeitschrift für **Tech. Phys**. v. 12, p. 593-601, 1931.

(124) MYRICK, M.L. et al. 2011. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**.v 46, p. 140–165. 2011.

(125) SMITH, R.A. Semiconductors, second ed.Cambridge University Press, London. p. 434., 1978.

(126) ARTIOLI, G., GALLI, E. The Crystal Structures of Orthorhombic and Monoclinic Palygorskite. Mater. Sci. Forum. v. 166-169, p. 647–652, 1994

(127) SHROPSHIRE, J. et al. The crystal structure of keatite, a new form of silica. **Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater**. v.112, p. 409–413, 1959

(128) HOCHELLA, M.F. et al. High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-cordierites. **Am. Mineral**. V. 64, p. 337–351, 1979

(129) WARREN, B. E., MODELL, D.I. The Structure of Enstatite $MgSiO_3$. Zeitschrift für Krist. - **Cryst. Mater**. 75, 1–14, 1930

(130) BAUR, W.H. Rutile-type compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2. **Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem**. v. 32, p. 2200–2204. 1976.

(131) SKARSTAD, P.M., GELLER, S. $(W_4O_{16})_8$ − Polyion in the high temperature modification of silver tungstate. **Mater. Res. Bull**. v.10, p.791–799, 1975.

(132) ANAISSI, F. J. et al. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n.4, p. 249–256, 2013.

(133) GIONIS, V. et al. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. **Am. Mineral**. v. 9, p. 1125–1133,2006.

(134) XAVIER, K. C. M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v. 5, p. 60-70, 2012.

(135) LIU, D., ZHENG, H. Triazole functional groups modified attapulgite with petal-like morphology for efficient removal of strontium contaminant from aqueous solution. **J. Radioanal. Nucl. Chem**. v. 323, p. 1081-1092, 2020.

(136) ARAÚJO, C. M., et al. Cashew-gum-based silver nanoparticles and palygorskite as green nanocomposites for antibacterial applications. **Materials Science and Engineering: C**, 115, 110927, 2020.

(137) WANG, J. et al. Enhanced adsorptive removal of Cr (VI) in aqueous solution by polyethyleneimine modified palygorskite. **Chinese J. Chemical Engineering**., v. 9, p. 26142-26164, 2020.

(138) WANG, Y. et al. A simple construction strategy for fabrication of sulfur-doped silicate materials from attapulgite. **New Journal of Chemistry**, v. *44*, p. 401-414. 2020.

(139) GALÀN, E., SINGER, A. Surface and interface chemistry of clay minerals, (Eds) Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, EMU, Notes in Mineralogy. The Structures and Macrotextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals, London, pp. 3-32 (Chapter 1), 2011.

(140) KEAT, P. P. A new crystalline silica. **Science,** v.*120*, pp. 328-330, 1954.

(141) Büchner, C., Heyde, M., 2017. Two-dimensional silica opens new perspectives. **Progress in Surface Science**, v. *92*, p. 341-374, 1954

(142) CHUKANOV, N. V. VIGASINA, M. F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. **Springer**. pp. 21 (Chapter 2), 2020.

(143) BUZDUGA, R. V. et al. Research on the Synthesis of Cordierite in Refractory Masses. **University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-chemistry and Materials science**, v. 78 n. 1, p. 229-236, 2016.

(144) GANISETTI, S. et al. Elucidating the formation of Al–NBO bonds, Al–O–Al linkages and clusters in alkaline-earth aluminosilicate glasses based on molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. *21, n.* 43, p. 23966-23977, 2019.

(145) YAKUBOVICH, O. V. et al. Crystal structure of the Na-, Ca-, Be-cordierite and crystallochemical regularities in the cordierite—sekaninaite series. **Crystallography Reports**, v.49, n. 6, p. 953-963, 2004.

(146) HAEFEKER, U. et al. Investigações estruturais dos dois polimorfos de Fe-cordierita sintética e espectroscopia Raman de Fe-cordierita hexagonal. **Mineralogy and Petrology**, v. 108 n. 4, p. 469-478, 2014.

(147) STANEK, J., HAFNER, S. S.Electric field gradient tensors of 57 Fe in orthorhombic (Mg, Fe) SiO_3. **Hyperfine Interactions**, v. *39*, n.3, 235, 1988.

(148) DUFFY, T. S., VAUGHAN, M. T. Elasticity of enstatite and its relationship to crystal structure. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 93(B1), p.383-391, 1988.

(149) BOLZAN, A. A. et al. Powder neutron diffraction study of pyrolusite, β-MnO_2. **Australian Journal of Chemistry**, v.*46, n.* 6, 939-944, 1993.

(150) MCKEOWN, D.A. et al. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. **Clays Clay Miner**. v. 50, p.667–680, 2002.

(151) KLOPROGGE, J.T. Raman Spectroscopy of Clay Minerals, in: Gates, W., Kloprogge, J. T., M. J. (Eds.), 2017. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Elsevier, Developments in Clay Science, Amsterdam, p. 150-199 (Chapter 6), 2017.

(152) GIUSTETTO, R., et al. FT-Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopic study of a methyl red@palygorskite hybrid nanocomposite: isomerization and protonation of the guest dye. **J. Raman Spectrosc.** v. 48, p. 507–517, 2016.

(153) GIUSTETTO, R., et al. Spectroscopic characterization and photo/thermal resistance of a hybrid palygorskite/methyl red Mayan pigment. **Microporous Mesoporous Mater**. 155, 167–176, 2012.

(154) SÁNCHEZ DEL RÍO, M., et al. On the Raman spectrum of Maya blue. **J. Raman Spectrosc.** v. 37, p. 1046–1053, 2006.

(155) TURKOVIČ, A. et al. High temperature Raman spectroscopy of silver tetratungstate, $Ag_8W_4O_{16}$. **Materials Research Bulletin**. v. 12, p.189–195, 1977.

(156) SREEDEVI, A., et al. Synthesis and characterization of silver tungstate/iron phthalocyanine nanocomposite for electronic applications. **Eur. Phys. J. B**. v. 90, p.102, 2017.

(157) PINATTI, I.M. et al. Low temperature micro Raman and laser induced up conversion and down conversion spectra of europium doped silver tungstate $Ag_{2-3x}Eu_xWO_4$ nanorods. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** v. 28, pp. 7029–7035, 2017.

(158) AYAPPAN, C. et al. Facile preparation of novel Sb_2S_3 nanoparticles/rod-like α-Ag_2WO_4 heterojunction photocatalysts: Continuous modulation 25 of band structure towards the efficient removal of organic contaminants. **Sep. Purif. Technol**. v. 236, p. 116302, 2020.

(159) AUGSBURGER, M.S. Ftir and mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 59, p.175–180, 1998.

(160) CAI, Y et al. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.** v. 66, p. 282–288, 2007.

(161) LIU, Q**.** et al. An infrared spectroscopic comparison of four Chinese palygorskites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v. 96, p. 784–789. 2012.

(162) PEREIRA, P.F.S. et al. α-$Ag_{2-2x}Zn_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties. **Inorg. Chem.** v. 56, p. 7360–7372, 2017.

(163) PEREIRA, W. DA S. et al. Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α-$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions. **Phys. Chem. Chem. Phys**. v. 18, p. 21966–21975, 2016.

(164) PAN, J. et al. Magnetic molecularly imprinted polymers based on attapulgite/Fe_3O_4 particles for the selective recognition of 2,4-dichlorophenol. **Chem Eng J.** v. 174, p. 68–75, 2011.

(165) ZHANG, J. et al. XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite. **Clay Miner.** v. 45, p. 145–156, 2010.

(166) CHEN, L.-F. et al. Synthesis of an Attapulgite Clay@Carbon Nanocomposite Adsorbent by a Hydrothermal Carbonization Process and Their Application in the Removal of Toxic Metal Ions from Water. **Langmuir**. v. 27, p. 8998–9004, 2011.

(167) SILVA, R. C. et al. Electronic Structure, Morphological Aspects, Optical and Electrochemical Properties of RuO_2 Nanocrystals. **Electron. Mater. Lett.** v. 15, p. 645 – 653, 2019.

(168) JIANG, X. C. et al. Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach. Langmuir, v. 26, p. 4400–4408, 2010.

(169) LIMA, M. S., et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe_3O_4@WO_3/SBA-15 on photodegradation of the acid dichlorophenoxyacetic (2,4-D) under UV irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 104145, (2020).

(170) COSTA, T. M. S. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag_3PO_4/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 461–471, 2018.

(171) MACEDO, N. G. et al. Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of α-Ag_2WO_4 material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.122, n. 15, p. 8667-8679, 2018.

(172) HAN, C., et al. Dual-functional Ag_3PO_4@palygorskite composite for efficient photodegradation of alkane by in-situ forming Pickering emulsion photocatalytic system. **Sci. Total Environ**. v. 704, p. 135356, 2020.

(173) HE, H. et al. Photocatalytic activity of attapulgite–TiO_2–Ag_3PO_4 ternary nanocomposite for degradation of Rhodamine B under simulated solar irradiation. **Nanoscale Res. Lett**. v. 13, p. 28, 2018.

(174) ZHANG, J. et al. Preparation of MnO_2/Attapulgite Composites for adsorption of Ni (II). IOP Conf. Ser. **Mater. Sci. Eng**. v. 730, p. 012024, 2020.

(175) BOUNA, L. et al. Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO_2 Supported Palygorskite Clay Mineral. **International Journal of Photoenergy**, p. 1–6, 2013.

(176) MALAGUTTI, A. R. et al. Deposition of TiO_2 and Ag:TiO_2 thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Appl. Catal. B Environ**. v. 90, p. 205–212, 2009.

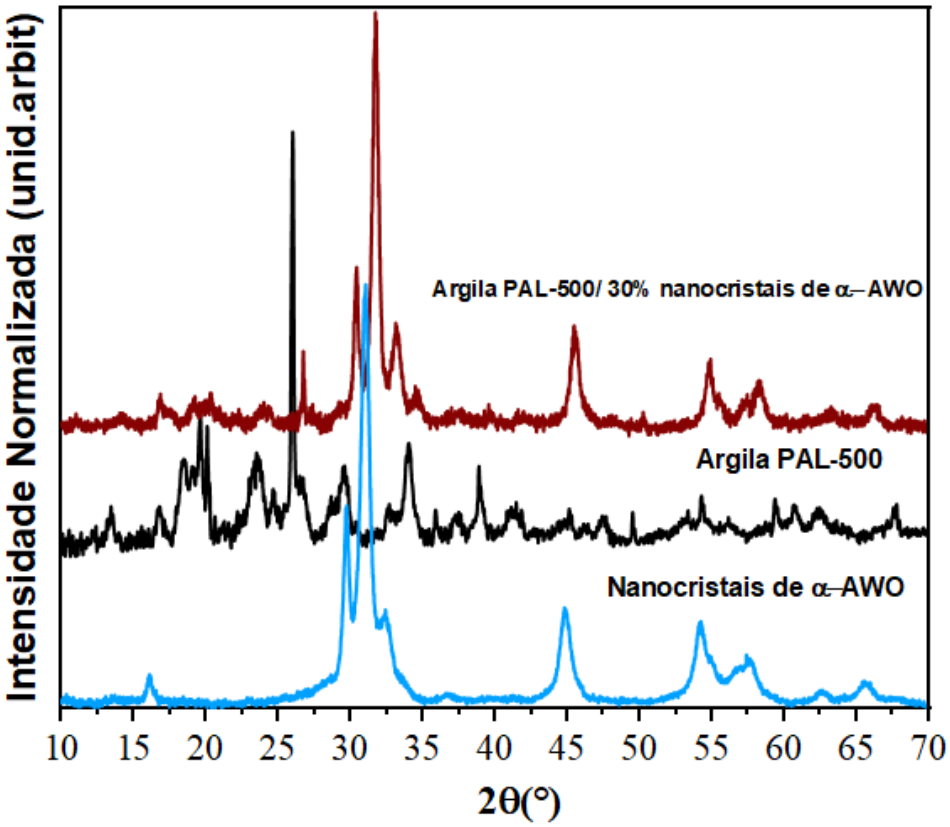
(177) LI, J. et al. Facile formation of Ag_2WO_4/AgX (X=Cl, Br, I) hybrid nanorods with enhanced visible-light-driven photoelectrochemical properties. **Mater. Res. Bull.** v, 61, p.315–320, 2015.

(178) SAWYER, D.T., Valentine, J.S. How super is superoxide? **Acc. Chem. Res**. v.14, p.393-400, 1981.

(179) SHINDE, S.S., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y. Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis: Role of Hydroxyl Radicals. **Catalysis Reviews**. v.55, p.79-133, 2013.

(180) CAVALCANTE, L. S. et al. Structural Refinement, Growth Process, Photoluminescence and Photocatalytic Properties of $(Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO_4$ Crystals Synthesized by the Coprecipitation method. ***RSC Adv.***, v. 2, p. 6438, 2012.

Apêndice A

DESLOCAMENTO DOS PICOS DE DRX

APÊNDICE A – Deslocamento dos picos de DRX da Argila PAL-500/ 30 % nanocristais de α-AWO, em relação aos padrões da argila PAL-500 e Nanocristais de α-AWO.