

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DOS
CRISTAIS DE CuWO_4 SINTETIZADOS PELO
MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO SEGUIDO POR
TRATAMENTO TÉRMICO E SUAS PROPRIEDADES
SONOCATALÍTICAS PARA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE RODAMINA 6G**

DANNUSA MANNUELE LIMA CAVALCANTE

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

Teresina – PI
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DOS
CRISTAIS DE CuWO_4 SINTETIZADOS PELO
MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO SEGUIDO POR
TRATAMENTO TÉRMICO E SUAS PROPRIEDADES
SONOCATALÍTICAS PARA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE RODAMINA 6G**

DANNUSA MANNUELE LIMA CAVALCANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí – UESPI, 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

2022

C376c Cavalcante, Dannusa Mannuele Lima.

Caracterização estrutural e óptica dos cristais de CuWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação seguido por tratamento térmico e suas propriedades sonocatalíticas para degradação do corante rodamina 6G / Dannusa Mannuele Lima Cavalcante. - 2022.

76 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Piauí - UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Mestrado Acadêmico em Química, 2022.

“Área de Concentração: Química.”

“Orientador(a): Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante.”

1. Cristais de CuWO_4 . 2. Sonocatálise. 3. Sequestrantes.
4. Corante Rodamina 6G. I. Título.

CDD: 540

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DOS
CRISTAIS DE CuWO_4 SINTETIZADOS PELO
MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO SEGUIDO POR
TRATAMENTO TÉRMICO E SUAS PROPRIEDADES
SONOCATALÍTICAS PARA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE RODAMINA 6G**

DANNUSA MANNUELE LIMA CAVALCANTE

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

Aprovada em 23 de março de 2022.

Membros da Banca:

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

(Presidente da Banca – UESPI)

[Assinatura]

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

(Membro Titular – UFPI)

[Assinatura]

Prof(a). Dra. Amanda Fernandes Gouvêia

(Membro Titular – Universitat Jaume I)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2022

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, que sem dúvidas alguma, sem eles seria impossível estar onde estou. À minha irmã e minha vó Francisca (mesmo que ela não lembre, ela sempre acreditou em meu potencial). Ao Marcos Aurélio, que de amigo passou a ser minha família. E a Deus por me permitir viver com saúde.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus por manter de pé e me sustentar até aqui, porque não é fácil concluir um mestrado. A vontade de desistir era diária!
- ❖ Aos meus pais (Santiago e Rosa), pelo esforço de uma vida inteira! Foram muitos dias e noite de dedicação, para que eu atingisse meus objetivos. Meu muito obrigada e amo vocês!
- ❖ A minha irmã (Dalila), que não me incomodava quando eu queria o quarto só pra mim, pra eu estudar. E ao acolhimento após os acontecimentos da vida. Maninha Te Amo!
- ❖ A minha vó Francisca, que sempre achou bonito que eu gostava de estudar. E sempre acreditou no meu potencial. E me dizia sempre que eu iria ser doutora, mas pra eu tomar cuidado e não ficar doida de tanto estudar! Hoje ela não lembra de nada disso, pois tem Alzheimer. Mas o que importa é que eu lembro e tenho guardado na minha memória. Minha coisa linda, te amo!
- ❖ Ao Cristiano, que teve sua contribuição na pessoa que sou hoje e com certeza me apoiou em parte de minha jornada até aqui. Meu muito obrigada a você, também.
- ❖ Ao Marcos Aurélio, que agora é minha família e meu companheiro de vida. Agradeço ao apoio, ao incentivo e a compreensão. E por me ajudar a levar esse momento angustiante que é um mestrado. Te amo!
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante, por não me abandonar, quando eu perdia minha paciência com ele. Obrigada por toda a ajuda! Sem o senhor, a pesquisa seria impossível. O senhor merece uma estátua em frente ao GERATEC e ao CETEM, em forma de homenagem a sua dedicação a pesquisa.
- ❖ Aos meus amigos de labuta e café: Bruna, Eliemy, Rafael, Priscila, Joseita, Bianca, Ester, Henrique e Antônio. Todos vocês deixaram meus dias e noites no laboratório, menos desgastantes.
- ❖ Ao laboratório GERATEC/UESPI e aos laboratórios parceiros (LIMAV/UPFI, FISMAT/UFPI e CDMF/UFSCAR). E as agências de fomento que contribuíram com o financiamento dos projetos do grupo e bolsas de pesquisa FAPEPI, CAPES e CNPq.

Epígrafe

“Ninguém, além de você pode determinar o seu valor.”

(Adaptado do livro Anne of Green Gables - Lucy Maud Montgomery)

RESUMO

CAVALCANTE, D.M.L. **Caracterização estrutural e óptica dos cristais de CuWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação seguido por tratamento térmico e suas propriedades sonocatalíticas para degradação do corante Rodamina 6G.** 2022. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Nesta dissertação, os cristais de tungstato de cobre (CuWO_4) foram sintetizados pelo método de coprecipitação seguido por tratamento térmico a 500 °C por 2 h e suas propriedades estruturais, ópticas, colorimétricas e sonocatalíticas foram relatadas. Os padrões de difração de raios-X e os dados de refinamento de Rietveld indicaram que os cristais de CuWO_4 são monofásicos e apresentam uma estrutura triclinica formada por clusters octaédricos distorcidos de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$. Os espectros de micro-Raman e de infravermelho com transformada de Fourier indicam a presença de dezoito modos vibracionais Raman-ativos (A_g) e sete modos vibracionais infravermelhos-ativos (A_u) para cristais puros de CuWO_4 . A espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível apresentou uma diminuição dos valores de energia da banda óptica de 2,75 para 2,20 eV com tratamento térmico. As propriedades sonocatalíticas dos cristais CuWO_4 foram investigadas pela primeira vez na descoloração do corante Rodamina 6G (Rh6G) e mostram uma eficiência de 94% após 240 min. Finalmente, foi investigada a influência das espécies oxidativas como o buraco (h^+), elétrons (e^-), radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) no processo de sonocatálise para determinar o mecanismo de degradação do corante rodamina 6G (Rh6G). O emprego do álcool isopropílico (sequestrante de radicais $\cdot\text{OH}$) reduziu a taxa de degradação para 1%, a benzoquinona (sequestrante de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$) para 5%, o nitrato de prata (sequestrante de e^-) para 36% e o oxalato de amônio (sequestrante de h^+) para 30%. Portanto, os resultados indicaram que todos os radicais participam na degradação do corante Rh6G, sendo a presença dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, de maior influência na degradação e descoloração do corante Rh6G.

Palavras-chave: Cristais de CuWO_4 ; Sonocatálise; Sequestrantes; Corante Rodamina 6G.

ABSTRACT

In this dissertation, copper tungstate crystals (CuWO_4) were synthesized by the coprecipitation method followed by heat treatment at 500 °C for 2 h, and their structural, optical, colorimetric and sonocatalytic properties were reported. X-ray diffraction patterns and Rietveld refinement indicated that CuWO_4 crystals are single-phase and present in a triclinic structure formed by distorted octahedral clusters of $[\text{CuO}_6]$ and $[\text{WO}_6]$. The micro-Raman and infrared Fourier transform spectra indicate the presence of Raman-active (A_g) and seven infrared-active (A_u) vibrational modes for pure CuWO_4 crystals. The reflection spectrum in the ultraviolet-visible region showed an increase in the energy values of the optical band from 2.75 to 2.20 eV with heat treatment. The sonocatalytic properties of CuWO_4 crystals were investigated for the first time in the decolorization of Rhodamine 6G (Rh6G) dye and showed an efficiency of 94% after 240 min. Finally, we investigated the influence of oxidative species such as hole (h^+), electrons (e^-), hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), and superoxides ($\text{O}_2\cdot^-$) on the sonodegradation process to determine the degradation mechanism. The use of isopropyl alcohol (scavenging of $\cdot\text{OH}$ radicals) reduced the degradation rate to 1%, benzoquinone (scavenging of $\text{O}_2\cdot^-$ radicals) to 5%, silver nitrate (scavenging e^-) to 36%, and ammonium oxalate (h^+ scavenger) to 30%. Therefore, the results indicated that all radicals participate in the degradation of the Rh6G dye, with the presence of $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2\cdot^-$ radicals having the most significant influence on Rh6G degradation and discoloration.

Keywords: CuWO_4 crystals; Sonocatalysis; Scavengers; Rhodamine 6G dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular do corante Rh6G.....	15
Figura 2.2. Espectro de absorção do corante Rh6G.	16
Figura 2.3. Representação esquemática do fenômeno da cavitação acústica.....	18
Figura 2.4. Representação esquemática da sonocatálise heterogênea.	21
Figura 2.5. Representação esquemática da célula unitária triclínica do CuWO_4	23
Figura 2.6. Diagrama do mecanismo de formação de bolhas de cavitação e formação de radicais hidroxila na sonólise (A) e sonocatálise (B): (1) Sonocatalisador excitado por sonoluminescência e (2) sonocatalisador excitado pelo calor.....	24
Figura 3.1. Representação esquemática do processo de síntese dos cristais de CuWO_4 pelo método de coprecipitação.....	27
Figura 3.2. Fluxograma do ensaio sonocatalítico.....	32
Figura 4.1. Curvas de TGA e DTG do $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34
Figura 4.2. Curva de DSC do $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na faixa de temperatura de 25–600 °C.....	36
Figura 4.3 (a-g). Padrões de DRX dos pós de CuWO_4 tratados termicamente em diferentes temperaturas de calcinação: (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, (f) 450 °C e (g) 500 °C durante 2 h. As linhas verticais () na cor rosa indicam a posição e intensidade relativa dos sinais para a fase CuWO_4 conforme o cartão ICSD N.º 18275; o símbolo (▼) é atribuído à fase CuWO_4 e o símbolo (*) é atribuído à fase $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
Figura 4.4. Padrões de DRX dos pós de CuWO_4 tratados termicamente a 500 °C durante 2 h. As linhas verticais () na cor vermelha indicam a posição e intensidade relativa dos padrões DRX para a fase CuWO_4 conforme o cartão ICSD N.º 14082021..	38
Figura 4.5. Refinamento Rietveld do padrão de DRX dos cristais de CuWO_4 tratados à 500 °C por 2 h, preparados pelo método de coprecipitação.	39
Figura 4.6. Representação esquemática da célula unitária dos cristais CuWO_4 (500 °C/2h)...	41
Figura 4.7. Espectros de Micro-Raman dos cristais CuWO_4 (500 °C/2h). As linhas pontilhadas verticais indicam as posições e intensidades relativas dos modos ativos Raman.	42
Figura 4.8. Espectros FT-IR dos cristais de CuWO_4 (500 °C/2h).....	44
Figura 4.9. Espectros de UV-Vis para cristais CuWO_4 tratados termicamente nas temperaturas de (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C por 2 h, preparados pelo método coprecipitação.....	45
Figura 4.10. Espectro de absorção de UV-Vis da solução de corante Rh6G após 240 min de irradiação ultrassônica sem catalisador (sonólise).	47

Figura 4.11. Espectro de absorção de UV-Vis da solução de corante Rh6G após 240 min de irradiação ultrassônica com CuWO_4 como catalisador (sonocatálise).....	48
Figura 4.12. Cinética dos processos de sonólise e sonocatalítica do corante Rh6G.	49
Figura 4.13. Representação esquemática do mecanismo de degradação do corante Rh6G via sonocatálise.	50
Figura 4.14. Efeito dos sequestrantes na degradação do corante Rh6G na presença de cristal CuWO_4 como catalisador.	51
Figura 4.15. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio dos h^+	52
Figura 4.16. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio do radical $\text{O}_2^{\cdot-}$	53
Figura 4.17. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio do radical $\cdot\text{OH}$	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Faixa de Frequência do Ultrassom (kHz).....	19
Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelos dados do refinamento Rietveld para cristal CuWO_4 calcinado a 500°C por 2 h.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – Oxalato de Amônio	h – Horas
$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila	H_2O – Molécula de água
AgNO_3 – Nitrato de prata	$\text{HO}_2\cdot$ – Radical hidroperoxil
atm – Pressão em atmosfera	ICSD – (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
BaSO_4 – sulfato de bário	ISO – (<i>International Organization for Standardization</i>) Organização Internacional de Normalização
BC – Banda de condução	ISO – Álcool isopropílico
BV – Banda de valência	JCPDS – (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>) Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó
$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ – Fórmula molecular da Rh6G	K – Temperatura em Kelvin
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ – Álcool Isopropílico	min – Minutos
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ – p-Benzoquinona	mL – Mililitros
CA – Cavitação acústica	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Tungstato de sódio di-hidrato
CO_2 – Molécula de dióxido de carbono	nm – Nanometros
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente	O_2 – Moléculas de oxigênio
Cu – átomo de cobre	$\text{O}_2\cdot^-$ – Radical superóxido
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de cobre tri-hidratado	OA – Oxalato de Amônio
Cu^{2+} – Íon de cobre	p-BQ – p-Benzoquinona
CuO_6 – Cluster octaédrico de cobre e oxigênio	AOPs – (<i>Advanced Oxidative Processes</i>) Processos oxidativos avançados
CuWO_4 – Tungstato de cobre	Rh6G – Rodamina 6G
DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa	rpm – Rotações por minuto
DRX – Difração de Raios-X	SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente
DSC – (<i>Differential Scanning Calorimeter</i>) Calorimetria Diferencial de Varredura	TGA – Termogravimetria
DTG – Termogravimetria diferencial	UV-vis – Região do ultravioleta e visível
ROS – (<i>Reactive Oxygen Species</i>) Espécies Reativas de Oxigênio	
FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier	

VESTA – (*Visualization for Electronic And Structural Analysis*) Visualização para análise eletrônica e estrutural

W – átomo de tungstênio

WO₆ – Cluster octaédrico de tungstênio e oxigênio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1 Poluição Ambiental	13
2.2 Poluição por corantes.....	13
2.3 Rodamina 6G.....	14
2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)	17
2.5 Efeito do Ultrassom.....	18
2.6 Sonocatálise.....	20
2.7 CuWO ₄ : Sonocatalisador Heterogêneo.....	22
2.8 Objetivos.....	25
2.8.1 Objetivo geral	25
2.8.2 Objetivos específicos.....	25
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materiais e Reagentes.....	26
3.2 Síntese dos cristais de CuWO ₄	26
3.3 Caracterização do CuWO ₄	27
3.3.1 Análises termogravimétrica (TGA), Termogravimetria diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	28
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX) e método de Refinamento Rietveld	28
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	29
3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	30
3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS).....	30
3.4 Avaliação da Atividade Sonocatalítica do CuWO ₄	31
3.5 Testes de sequestrantes de radicais.....	33
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Caracterizações.....	34
4.1.1 Análises termogravimétrica e Termogravimetria Derivada Diferencial (TGA/ DTG) ...	34
4.1.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	36
4.1.4 Refinamento Rietveld.....	38

4.1.5 Análise das coordenadas dos clusters.....	40
4.1.6 Análise espectroscópica de Micro-Raman dos cristais CuWO ₄	41
4.1.7 Análise espectroscópica de Infravermelho dos cristais CuWO ₄	43
4.1.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS).....	45
4.2 Aplicação.....	46
4.2.1 Atividade sonocatalítica dos cristais de CuWO ₄	46
4.2.2 Efeito dos sequestradores de radicais	51
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	55

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Na atualidade, há uma preocupação mundial com os materiais orgânicos que são despejados em águas subterrâneas, lagos e rios sem um prévio tratamento apropriado pelas pessoas e indústrias. Esses materiais orgânicos são muitas vezes medicamentos, pesticidas ou corantes que causam problemas ambientais por serem tóxicos, cancerígenos e não biodegradáveis. Além disso, esses compostos orgânicos afetam diretamente o processo de fotossíntese de ambientes aquáticos, pois diminuem consideravelmente a produção de oxigênio que serão consumidos pelo organismo aeróbicos aquáticos ^{1,2}.

Dessa forma, por conta das várias reações químicas adversas que estes poluentes podem causar, assim como a dificuldade em removê-los das águas residuais, há uma busca constante de tecnologias capazes de retirá-los do meio ambiente e dessa maneira, evitar o acúmulo indesejados desses poluentes, sejam eles drogas ou corantes ^{3,4}.

Dentre essas tecnologias promissoras e ecologicamente corretas estão os processos oxidativos avançados (POA), cuja finalidade é a formação de radicais livres, como hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$) e superóxidos ($\text{O}_2\cdot^-$), que são espécie químicas ou radicais atamente reativos com alto teor oxidativo que são capazes de mineralizar boa parte dos poluentes orgânicos, isto é, convertê-los em moléculas orgânicas menos ofensivas e se 100% é mineralizados temos como produto final apenas o CO_2 e H_2O ^{2,5}.

A irradiação ultrassônica é uma das técnicas que fazem parte dos POAs considerada viável e eficiente na degradação desses poluentes orgânicos, por ser uma produtora de radicais ($\cdot\text{OH}$) em potencial ⁶. Esses radicais são produzidos por meio do fenômeno de cavitação acústica e formação de bolhas, que ao entrarem em colapso geram regiões quentes com altas temperaturas (726,85 °C) e pressões (1000 atm) ⁷. Esse processo de formação das chamadas regiões quentes é suficiente para aumentar as taxas de reações químicas nos sistemas ⁸.

Nesse contexto, a utilização da irradiação ultrassônica é considerada uma boa alternativa para fornecer energia ao catalisador e este, finalmente, produzirá radicais livres e lacunas/buracos com cargas positivas. Esta associação do ultrassom com um catalisador apropriado pode contribuir melhorando a formação de bolhas de cavitação e na criação de

núcleos, levando a formação de mais radicais no meio e conseqüentemente, degradando os poluentes mais rapidamente⁹⁻¹¹.

O que acontece ao associar o ultrassom a um catalisador é similar ao que acontece com a luz, seja ela visível ou ultravioleta, isto é, o ultrassom pode prover energia suficiente para ativar o catalisador, podendo ser até mais eficiente nesta etapa ativação do catalisador⁴.

Dentre os diferentes materiais óxidos que são considerados bons sonocatalisadores, destaca-se o tungstato de cobre (CuWO_4). Esse tungstato formado a partir de um metal de transição têm recebido bastante atenção, devido a sua vasta gama de aplicações que vai desde a produção de sensores e baterias, fotoânodos para oxidação de água, até a sua aplicação em processos de eletrocatalise e fotocatalise para a degradação de poluentes orgânicos¹²⁻¹⁴.

O CuWO_4 é um semicondutor do tipo-*n* pertencente a série das Wolframitas, que possui uma estrutura triclínica com grupo espacial ($P\bar{1}$). Nessa estrutura, tanto os átomos de Cobre (Cu) quanto os átomos de tungstênio (W) estão coordenados a seis outros átomos de oxigênio, formando clusters octaédricos de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$. Algumas de suas principais propriedades ópticas, destaca-se a absorção de energia em comprimentos de onda inferiores a 540 nm (região do visível) o que lhe atribui uma energia de banda proibida variando na faixa de 2,2 a 2,4 eV, o que permite a esse material ser utilizado como catalisador na degradação de poluentes orgânicos².

Na natureza, o CuWO_4 pode ser encontrado na forma de um mineral, exibindo diferentes cores que variam entre o amarelo e verde. Além disso, já é relatado na literatura a obtenção do CuWO_4 por diferentes rotas de síntese, como: técnica de crescimento por fluxo de fusão do cristal¹⁵, mistura de óxidos ou reação em estado sólido^{16,17}, processo de crescimento por Czochralski¹⁸ e fusão em altas temperaturas¹⁶. De maneira geral, estes cristais são obtidos em longo tempo de processamento e altas temperaturas, além de demandarem um alto custo de preparação¹⁹.

Neste trabalho, os cristais de CuWO_4 foram sintetizados pelo simples método de síntese de co-precipitação, usando sais de partida solúvel em água, sendo está uma rota de síntese bastante promissora e acessível.

A Rodamina 6G (Rh6G) é um corante sintético, fluorescente e conhecido por fazer parte da classe das fluoronas. É utilizada na biotecnologia como citometria de fluxo e microscopia de fluorescência e como corante de lasers, apresentando um intervalo de cor entre os 555 e 585 nm, tendo o seu máximo situado em 566 nm. A Rh6G apresenta uma grande fotoestabilidade e uma elevada eficiência quântica de fluorescência (0,95) e apresenta máximo de absorção em 530 nm²⁰⁻²².

Contudo a Rh6G não possui apenas aplicações benignas, devido apresentar características carcinogênicas, mutagênicas e tóxicas para os seres humanos ²¹. Visto que existem essas características maléficas da Rh6G, torna-se evidente que os efluentes contendo esse composto devem passar por processo de tratamento prévio ou purificação com intuito de liberalizá-los em subprodutos menos tóxicos ou mineralizá-los completamente. Por conta destes detalhes, este trabalho de mestrado visa associar o CuWO_4 como catalisador junto com o ultrassom para degradar o corante Rh6G em solução aquosa.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição Ambiental

O aumento significativo da poluição das águas é um dos maiores desafios que o mundo enfrenta, pois afeta tanto o desenvolvimento econômico quanto a segurança ecológica e a saúde sanitária²³. Os setores mais contribuem para a poluição hídrica são o industrial e o agrícola. E o que acontece com frequência, atualmente, são os países se preocuparem mais com a poluição industrial e negligenciarem a poluição causada pelo setor agrícola, ocasionado principalmente pelo uso indiscriminado de fertilizantes²⁴.

As águas podem ser contaminadas por macropoluentes, microplásticos, nanoplásticos e com espécies de fósforos, nitrogênio e compostos orgânicos²⁵. Altas cargas desses nutrientes levam a proliferação de algas tóxicas, ao esgotamento do oxigênio e ao aumento da produção de biomassa²⁶. Por conta desses problemas que são causados pela poluição da água é necessário projetar tecnologias eficientes e sustentáveis para combatê-la.

2.2 Poluição por corantes

Os corantes orgânicos são largamente utilizados em colorações de plásticos, couro, papel, livros, tintas, materiais têxteis, cosméticos e em muitos outros produtos industriais, por conta de sua alta estabilidade, eficiência de coloração e baixo custo, quando comparados aos corantes naturais, além de possuírem uma vasta subclassificação, com diferentes propriedades e características^{27,28}.

O resultado desta grande utilização de corantes sintéticos, está no fato de que em torno de 10 – 20% desta quantidade são descartados em corpos de água, provocando efeito adversos no meio ambiente e conseqüentemente tornando-se um grande problema ambiental, pois são

tóxicos para os humanos e animais, além de contribuir para a poluição aquática. Devido provocarem a diminuição da concentração de oxigênio diluído, absorção de energia no crescimento de organismos autotróficos e a penetração da luz ²⁰.

Nesses efluentes é possível encontrar diferentes tipos de corantes. Cada um desses corantes é classificado, de acordo com sua natureza química. Eles podem ser corantes, básicos, catiônicos, azos, di-azo, corante de base antraquinona ^{29,30}. Os corantes azo, xantenos e antraquinonas, são os corantes sintéticos mais prejudiciais aos organismos vivos ³¹.

Quanto mais tempo o corante orgânico persistir no meio ambiente, mais oportunidade de entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos ³². Este fator pode causar um efeito chamado de biomagnificação, que ocorre pelo acúmulo de uma substância química no organismo a partir da exposição água e alimentos contaminados com estes poluentes ³³. Por consequência, quando um corante orgânicos forma complexos estáveis com outros poluentes e produtos degradados do meio ambiente, o seu nível de toxicidade ao meio ambiente aumenta ³².

2.3 Rodamina 6G

Dentre os diversos corantes usados na indústria, destaca-se a Rodamina 6G (Rh6G), que é altamente solúvel em água, possui resistência a degradação natural. Faz parte da classe dos xantenos, cujo alguns corantes dessa classe são classificados como tóxicos com alto teor de neurotoxicidade e carcinogenicidade e a Rh6G faz parte desse grupo ^{34,35}. A Figura 2.1, a seguir, mostra a estrutura da Rh6G, um corante pertencente à mesma família da Rodamina B e possui a fórmula molecular (C₂₈H₂₉N₂O₃Cl).

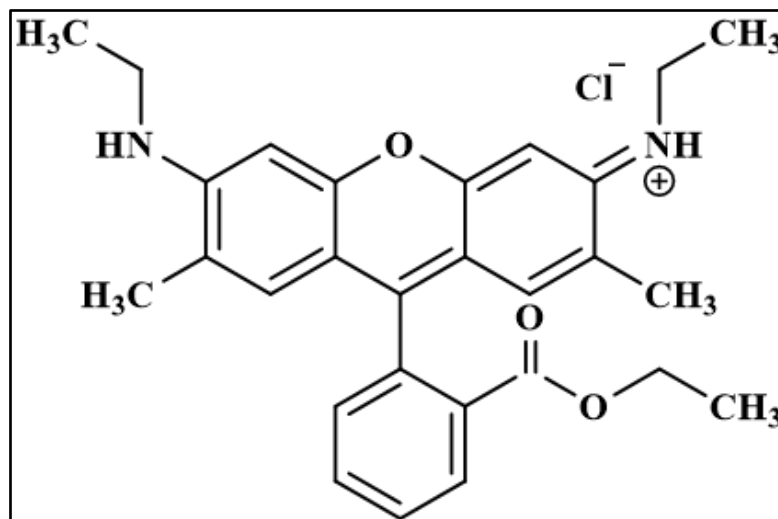


Figura 2.1. Estrutura molecular do corante Rh6G.

Fonte: Autor (2022)

A Rh6G é um corante catiônico, e como já mencionado acima, pertence à família dos compostos orgânicos xantenos (estrutura básica). Esta classificação é baseada na sua fixação na fibra, ou seja, a fixação da Rh6G à fibra ocorre por meio dos sítios positivos (catiônico) do corante com os sítios negativos (aniônicos) da fibra via interação por pontes de hidrogênio, iônica ou de Van der Waals^{21,22}.

A cor característica do corante Rh6G é proveniente da deslocalização dos elétrons, nas ligações duplas e simples, conjugadas³⁴. A estrutura da Rh6G possui várias insaturações e conjuntos de anéis aromáticos ligados entre si e são esses, os grupos cromóforos responsáveis pela cor observada. Além disso, esse corante possui picos de absorção no visível, dependendo dos grupos ligados à sua estrutura, o máximo de absorção em água é no comprimento de onda de 526 nm³⁵.

Conforme é ilustrado na Figura 2.1, a estrutura química da Rh6G mostra uma alta estabilidade da molécula devido a sua forma cíclica e ressonante, a que confere a propriedade de poluente orgânico persistente. Já na Figura 2.2, pode-se notar a região do espectro eletromagnético em que esse corante absorve energia, tendo sua faixa de absorção no ultravioleta ($\lambda_{\min} = 346 \text{ nm}$) e no visível ($\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$)³⁴⁻³⁶.

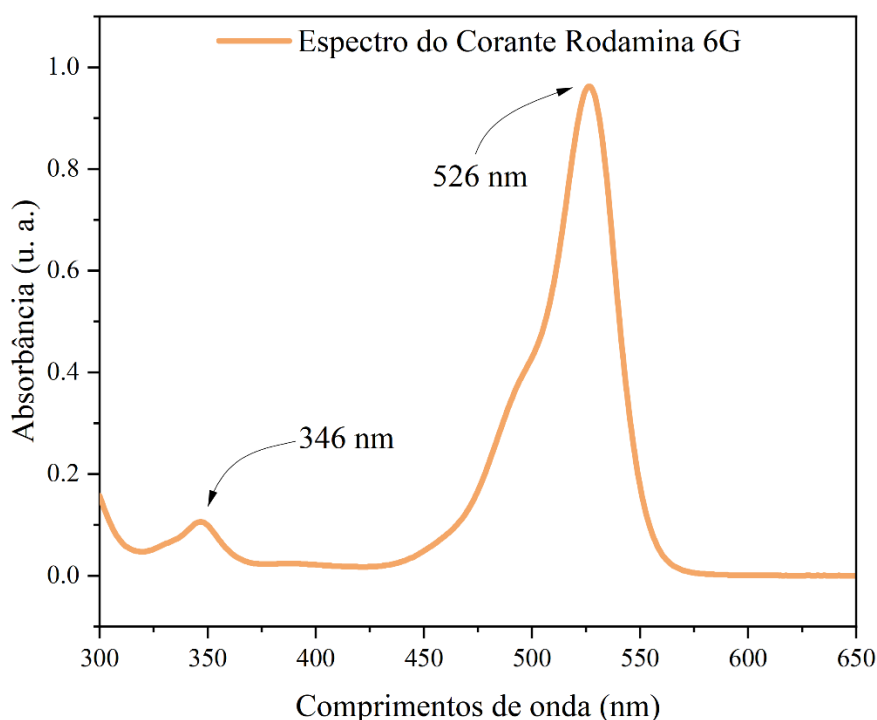


Figura 2.2. Espectro de absorção do corante Rh6G.

Fonte: Autor (2021)

Dessa forma, assim como outros corantes orgânicos existentes, a Rh6G possui uma ampla aplicação, tanto na indústria têxtil como também na fabricação de lasers ou em pesquisas, e isso acarreta vários problemas ambientais devido ao seu descarte inadequado. Sua presença nos efluentes afeta não só a vida aquática como a saúde humana³⁴.

Portanto, a presença desse corante em alguns ambientes causam uma variedade de desequilíbrios, como exemplo, a sua presença em rios e lagos^{28,36}. Nesse contexto, é vital a remoção desses corantes das águas, mesmo que esses materiais sejam seguro para consumo, pois ele podem sofrer degradação e seus subprodutos serem tóxicos e prejudiciais a humanos e animais³⁷.

No contexto nacional, o Brasil dispõe do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), que compreende a Política Nacional do Meio Ambiente. Dentre suas diversas resoluções, existe a resolução do CONAMA nº 430/11, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em suma, esta resolução estabelece que poluentes poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, caso tenham sido tratado previamente³⁸.

Para isso, existem vários tratamentos que podem ser usados como tratamentos dessas águas residuais. Comumente, tem-se os tratamentos físicos, químicos e biológicos. Entre os

mais promissores, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA), que são técnicas eficientes de degradação de poluentes orgânicos não biodegradáveis³⁹⁻⁴¹.

2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) é uma eficiente tecnologia usada no tratamento de água residuais, que atua na formação de radicais altamente oxidantes, que são capazes de degradar de forma total ou parcialmente poluentes orgânicos como fertilizantes, fármacos, corantes orgânicos ou outras matérias orgânicas de difícil degradação natural⁴²⁻⁴⁴.

Seu princípio básico, consiste em gerar espécies oxidantes como radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), superóxidos ($\text{O}_2\cdot^-$) e lacuna ou buraco (h^+). Dentre esses radicais livres, o mais comum é produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem grande poder oxidativo, baixa seletividade e um elevado potencial padrão de redução, o levando assim a promover a degradação desses poluentes orgânicos⁴⁵⁻⁴⁷.

Os POAs estão sendo bastante utilizados atualmente, porque são processos pouco seletivos, com a capacidade de degradar uma maior variedade de poluentes. Além disso, estes processos conseguem mineralizar em subprodutos menos tóxicos, mesmo que estejam em baixa concentração, além de ser uma tecnologia limpa^{48,49}.

Em contrapartida, possui a desvantagem de alguns processos possuírem um custo mais alto, não viável a aplicação em larga escala. Outro fator bem curioso, é o fato de sua baixa seletividade ser considerado uma vantagem e uma desvantagem, visto que podem degradar substâncias benéficas para o meio ambiente. Assim, os POAs podem não mineralizar completamente os poluentes e originar subprodutos mais tóxicos que os materiais de partida⁵⁰⁻⁵². Os POAs incluem em sua classificação os processos que utilizam UV/O₃⁵³, UV/H₂O₂⁵⁴, foto-Fenton⁵⁵, Fenton⁵⁴, sonocatálise⁵⁶, fotocátálise⁵⁷, radiólise⁵⁸ entre outros.

2.5 Efeito do Ultrassom

A aplicação de ultrassom no tratamento e remediação ambiental, como por exemplo, na degradação de poluentes orgânicos tem recebido atenção, pois esta tecnologia gera uma boa quantidade de espécies reativas de oxigênio (ERO) ⁵⁹.

O ultrassom se refere a ondas sonoras com frequências acima do ouvido humano. À medida que essas ondas se propagam no líquido, uma parte da energia do ultrassom é transformada em energia térmica, levando ao aquecimento do líquido. Isso ocorre em qualquer faixa de frequência do ultrassom ⁶⁰.

Além disso, a propagação das ondas no líquido gera ciclos de compressão e descompressão, levando a formação de bolhas de ar. Essas bolhas formadas são o resultado de quando a pressão negativa excede a resistência a tração do líquido ⁶¹. Sendo que isso seria o máximo de tensão que a substância pode suportar sem estourar. No caso das bolhas que são geradas, estas crescem e em seguida, colapsam violentamente depois de exceder o limite, dando origem ao fenômeno nomeado de “cavitação” ou “cavitação acústica” ⁶²⁻⁶⁴.

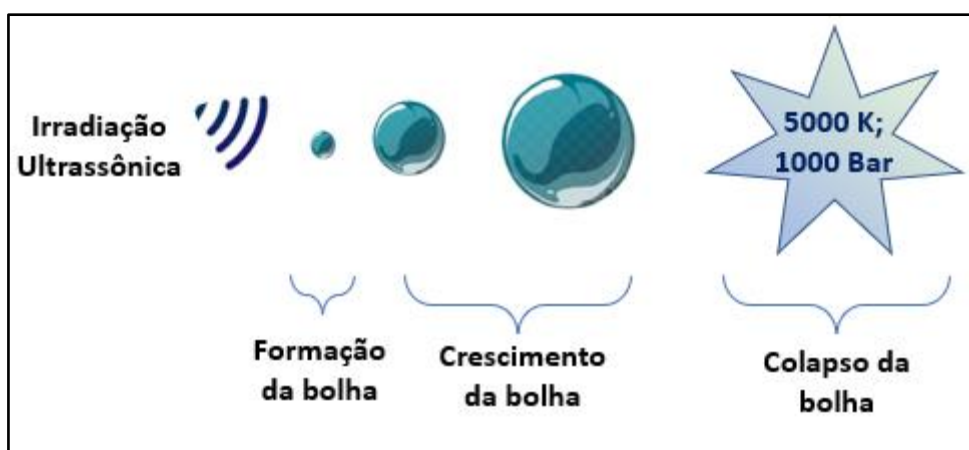


Figura 2.3. Representação esquemática do fenômeno da cavitação acústica.

Fonte: Autor (2021)

As bolhas em colapso fornecem sítios de reação que são chamados de “hot spots” ou zonas quentes. Nestas zonas quentes, são criadas altas pressões e temperaturas (até 726,85 °C) que levam a mecanismos de alta energia, que favorecem a produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) na água ⁶⁵. A cavitação acústica (CA) pode acontecer de duas maneiras: a estável e a transitória. A estável é quando as bolhas são formadas, oscilam em tamanho, mas não chegam a implodir.

Neste caso, as bolhas produzidas causam fluxo acústico e micros transmissões na área ao redor, resultando numa onda de choque forte. Isso ocorre com maior frequência em ultrassons de alta frequência e com formação de bolhas menores ^{61,62,66}.

A CA, ocorre quando a potência acústica é alta o suficiente para formar bolhas durante a fase de baixa pressão (rarefação). Há uma oscilação no tamanho das bolhas, porém elas colapsam e liberam um feixe de ondas de choque. Tanto o tamanho quanto o número bolhas de cavitação formadas, dependem da frequência e potência do ultrassom ^{67,68}.

A bolhas maiores são formadas em ultrassom com ondas de baixa frequência ou alta potência. Isso é ocorrido porque aumenta o intervalo do ciclo de compressão e descompressão, dando mais tempo para o crescimento da cavidade da bolha. Já em ultrassom com ondas de alta frequência, os ciclos de compressão de descompressão são maiores e com intervalos mais curtos. Resultando na gerando de mais bolhas menores, devido não ter tempo suficiente para o crescimentos das mesmas ⁶⁹⁻⁷¹. A Tabela 3.1 exibe a relação entre a faixa de frequência do ultrassom e sua intensidade.

Tabela 2.1. Faixa de Frequência do Ultrassom (kHz).

Faixa de Frequência do Ultrassom (kHz)	Intensidade
10-20	Baixa Frequência
200-1000	Alta Frequência
5000-10.000	Muito Alta Frequência

Fonte: Tabela adaptada⁷²

Dessa forma, durante a irradiação ultrassônica, além da CA, também pode acontecer a sonoluminescência, um fenômeno que pode trazer as luzes com ampla faixa de comprimento de onda (200 - 700 nm), induzindo a excitação de elétrons na superfície de um catalisador, quando a energia é igual ou superior à energia de banda proibida desse material. Os elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados, reagem com as moléculas de oxigênio (O_2) dissolvidos na água, produzindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os radicais livres ($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$ e HO_2^{\cdot}), também chamados de ERO, que irá acelerar a degradação do poluente ^{72,73}.

2.6 Sonocatálise

A sonocatálise é um exemplo de processo oxidativo avançado que vem atraindo bastante atenção da comunidade científica, principalmente por sua utilização na mineralização de poluentes orgânicos, devido ser facilmente manuseado, ser benigno para o meio ambiente, seguro e possuir forte penetrabilidade¹⁰. Este processo, baseia-se no fenômeno de cavitação acústica (descrito anteriormente), que inclui a nucleação, crescimento e colapso de bolhas, associado ao uso de um catalisador^{74,75}.

A sonocatálise também promove a sonoluminescência e a geração dos chamados “pontos ou zonas quentes”, onde a pressão chega a 1000 atm e a temperatura a 726,85 °C. A Sonoluminescência é o fenômeno observado quando uma única bolha de ar suspensa na água colapsa, emitindo luz, em uma ampla faixa de comprimento de onda, na presença de ondas acústicas ultrassônicas^{67,72,75}.

O material sonocatalisador presente no sistema reacional, é capaz de absorver essa luz emitida na sonoluminescência (200-700 nm) e excitar os elétrons da banda de valência para banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência. O elétron foto gerado é capturado por moléculas de oxigênio (O₂) dissolvidas no sistema e a partir dessa etapa, é desencadeada uma série de reações superficiais que promovem a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e de outras espécies como os radicais O₂ \cdot^- e HO₂ \cdot ⁷³⁻⁷⁵. Estes, em conjunto com uma série de reações em cadeia, contribuem grandemente para a degradação de poluente orgânicos em compostos menos tóxicos ou em CO₂ e H₂O, sejam esses poluentes corantes, fármacos ou pesticidas^{76,77}. A Figura 2.4 apresenta o fluxograma de atuação do processo de sonocatálise.

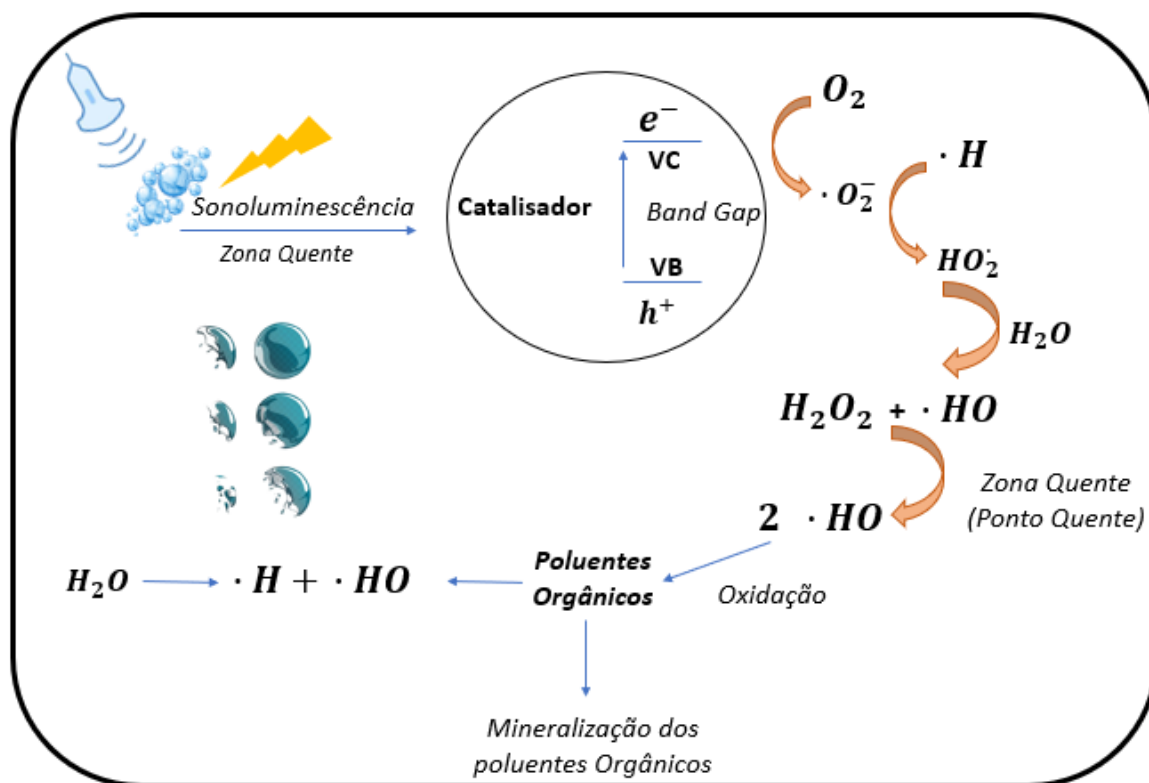
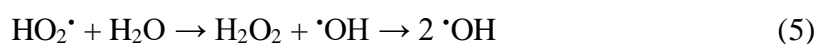
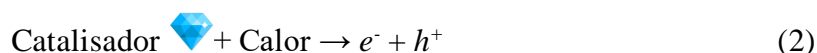
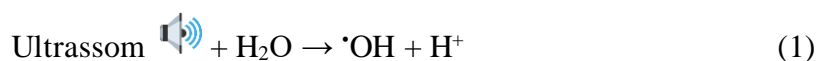


Figura 2.4. Representação esquemática da sonocatálise heterogênea.

Fonte: Autor (2022)

Sem a presença de um catalisador, acontece apenas o processo de sonólise, ou seja, a interação das ondas do ultrassom e solução do poluente orgânico. Durante a cavitação acústica, após o colapso das bolhas, os radicais ($\cdot\text{OH}$ e H^+) são liberados pela dissociação das moléculas de água. Assim, após a formação desses radicais, várias reações em cadeia acontecem e levam à mineralização do poluente. O radical ($\cdot\text{OH}$) é um dos radicais mais oxidantes e que mais contribuem para o mecanismo de mineralização do poluente^{78,79}.

No entanto, apenas a sonólise, pode não ser suficiente para mineralizar completamente um determinado poluente. Neste caso, o uso de um catalisador, pode melhorar a taxa de degradação, devido ao uso apenas do ultrassom não levar à completa degradação do poluente, que é comprovadamente mais baixa quando comparada à junção do som e do catalisador^{4,6}. Além disso, o catalisador pode diminuir o tempo de degradação do poluente e o gasto de energia elétrica, podendo também melhorar a formação de núcleos e crescimento de novas bolhas de cavitação em processos sonocatalíticos, resultando na geração de mais radicais ($\cdot\text{OH}$) no meio aquoso^{11,80,81}. As Equações (1-6) a seguir mostram como os ERO podem ser formados, durante a sonocatálise.



Pelo fato de um catalisador ser tão útil e eficiente, tem-se a cada dia buscado catalisadores heterogêneos que atuem como sonocatalisadores para remediação ambiental. O catalisador adequado promove a formação de mais ERO e torna a sonocatálise, ainda mais eficiente, na mineralização dos poluentes orgânicos. Isso por conta, do possível impacto sinérgico que possa existir entre a irradiação ultrassônica e o sonocatalisador utilizado nesse processo ⁸²⁻⁸⁴.

2.7 CuWO₄: Sonocatalisador Heterogêneo

Não há dúvidas, de que o desenvolvimento de sonocatalisadores heterogêneos é uma estratégia interessante para uso na degradação de poluente orgânicos. Buscando sempre descrever o seu mecanismo de atuação no processo catalítico. Dentre os materiais que podem ser usados como sonocatalisadores estão os semicondutores, que tem sido estudados para conversão de energia em processos oxidativos avançados ^{85,86}.

Um semicondutor que tem recebido especial atenção é o tungstato de cobre (CuWO₄). Este faz parte da família dos tungstatos metálicos, um semicondutor do tipo n, com uma energia de banda proibida em torno de 2,2 eV, o que indica que absorve na região do visível ⁸⁷. Pertence a série das Wolframitas, sua estrutura é triclínica (quando, cristaliza-se a temperatura e pressão ambiente), possui grupo espacial ($P\bar{1}$), grupo pontual de simetria (C_i) e duas fórmulas moleculares por unidade de célula ($Z = 2$), como mostrado na Figura 2.5. Além disso, esse material possui orbitais $3d^9$ correspondentes aos metais de transição, que são responsáveis por algumas propriedades eletrônicas e magnéticas específicas ⁸⁸⁻⁹¹.

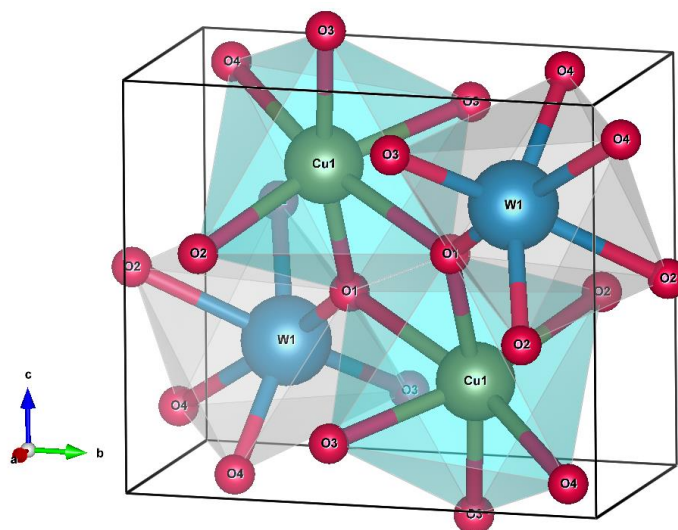


Figura 2.5. Representação esquemática da célula unitária triclínica do CuWO_4 .

Fonte: Autor (2022)

Os cristais de CuWO_4 sofrem uma deformação em sua geometria que afeta a sua estrutura cristalina. Tal distorção, também chamada de efeito Jahn-Teller, que é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a energia do sistema ⁸⁸.

Esse efeito leva o CuWO_4 a ter distorções nos clusters $[\text{CuO}_6]$, provocando uma transição de simetria do cristal, de monoclinico para triclínico. E originando um octaedro aproximadamente alongado ⁸⁸. O que provoca uma distorção da rede, produzindo o desaparecimento dos eixos duplos e dos planos espelhados, diminuindo a simetria do cristal e mudando o grupo espacial de $(P2/c)$ para $(P\bar{1})$ ⁹². Ao cristalizar-se em uma estrutura triclínica, o CuWO_4 , pode ser descrito como um empacotamento hexagonal de ânions, com os cátions ocupando metade dos sítios octaédricos ⁹³.

O CuWO_4 tem sido estudado para aplicação em degradação de poluentes orgânicos, sendo usado tanto como material suportado em filmes quanto disperso em meio aquoso. Além disso, apresenta outras aplicações, como fotocatalisador sob irradiação de luz visível, como sensores para detecção de óxido nítrico, fotoanodos, eletrodos para baterias de lítio. Apesar de várias aplicações, o CuWO_4 não possui estudos sobre a atividade sonocatalítica para degradar poluentes orgânicos, em especial os corantes orgânicos^{2,14}.

Esse material pode melhorar a degradação dos poluentes orgânicos, pois a sua presença no meio reacional, pode melhorar a nucleação da bolha de cavitação, além de suas partículas

pode fornecer locais preferenciais, os também conhecidos locais de nucleação heterogênea¹⁰.

A nucleação é o processo inicial de formação das bolhas de cavitação, que podem ocorrer de forma homogênea e/ou heterogênea. A nucleação homogênea, como mostrada na Figura 2.6 (A), pode ocorrer nos espaços vazios de gás temporários resultantes das flutuações térmicas na solução e a nucleação heterogênea, observada na Figura 2.6 (B), ocorre em superfícies sólidas como a de um sonocatalisador^{94,95}.

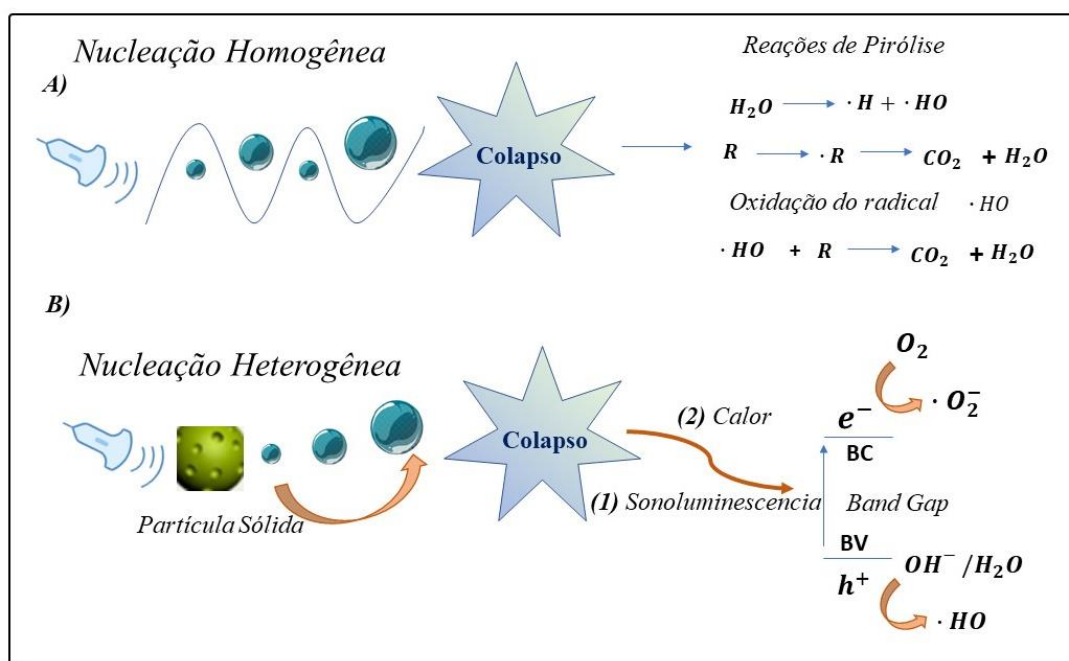


Figura 2.6. Diagrama do mecanismo de formação de bolhas de cavitação e formação de radicais hidroxila na sonólise (A) e sonocatalise (B): (1) Sonocatalisador excitado por sonoluminescência e (2) sonocatalisador excitado pelo calor.

Fonte: Esquema adaptado¹⁰.

Nesse contexto, quando um material semiconductor está presente no sistema ultrassônico em cavitação, caso a energia da luz de sonoluminescência seja maior do que a energia de banda proibida do semiconductor, pode excitá-lo para formar os pares de e^-/h^+ , o que promove ainda mais a formação dos radicais $\cdot OH$ e $O_2^{\cdot -}$ ⁹⁶.

Isso pode, facilmente, acontecer com o $CuWO_4$ que é um semiconductor com energia de banda proibida em torno de 2,2 eV, podendo absorver comprimentos na faixa de 200 a 700 nm, que é a faixa emitida na sonoluminescência¹⁰. Dessa forma, por todos os motivos expostos

acima, este trabalho se propôs a estudar o CuWO_4 como um sonocatalisador na degradação de corantes orgânicos.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar sua atividade sonocatalítica dos cristais de tungstato de cobre (CuWO_4) na degradação do corante Rodamina 6G.

2.8.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar cristais de CuWO_4 pelo método de coprecipitação;
- ✓ Caracterizar as propriedades estruturais e ópticas do CuWO_4 ;
- ✓ Avaliar a atividade sonocatalítica do CuWO_4 na degradação do corante orgânico Rh6G;
- ✓ Investigar o mecanismo de degradação do Rh6G no processo de sonocatálise.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

- ✓ AgNO_3 – Nitrato de prata (Pureza 99%, Dinâmica);
- ✓ Água deionizada (Asfer);
- ✓ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ – Álcool Isopropílico (Pureza 99.5%, Dinâmica);
- ✓ Béquer (250 mL);
- ✓ Bureta (50 mL);
- ✓ Centrífuga (Eppendorf®/modelo 5804);
- ✓ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de cobre tri-hidratado (Pureza 99%, Sigma-Aldrich);
- ✓ Estufa (modelo EDG3000/3P);
- ✓ Falcon – Capacidade de 50 mL;
- ✓ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Tungstato de sódio di-hidrato (Pureza 99,5%, Sigma-Aldrich);
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – Oxalato de Amônio (Pureza 99%, Vertec);
- ✓ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ – p-Benzoquinona (Pureza 98%, Dinâmica);
- ✓ Placa aquecedora e agitadora;
- ✓ Termômetro.

3.2 Síntese dos cristais de CuWO_4

A síntese dos cristais de CuWO_4 seguiu o método de coprecipitação e é descrito a seguir. Foram adicionados 2×10^{-3} mols de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2×10^{-3} mols de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ separadamente em dois tubos de plástico (Falcon - capacidade de 50 mL) e dissolvidos com água deionizada. A solução dos íons WO_4^{2-} foi transferida para um béquer (250 mL) e homogeneizado por 5 min sob agitação. Em seguida, a solução dos íons de Cu^{2+} foi transferida para bureta e gotejada sob a solução de tungstato de sódio, até acabar.

A solução resultante, contendo o precipitado, ficou sob agitação constante a uma temperatura de 90 °C por 2 h. Essas suspensões contendo precipitados verdes brilhantes foram

lavadas dez vezes (água deionizada) e centrifugadas (8500 rpm por 15 min) e, em seguida, secas na estufa por 10 h a 65 °C. Finalmente, os precipitados de CuWO_4 amorfo, obtidos foram tratados termicamente nas diferentes temperaturas de 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C por 2 h), mantendo uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

O procedimento experimental acima foi realizado com grande precisão e reprodutibilidade de dados para obter o CuWO_4 , conforme mostrado no fluxograma da Figura 3.1.

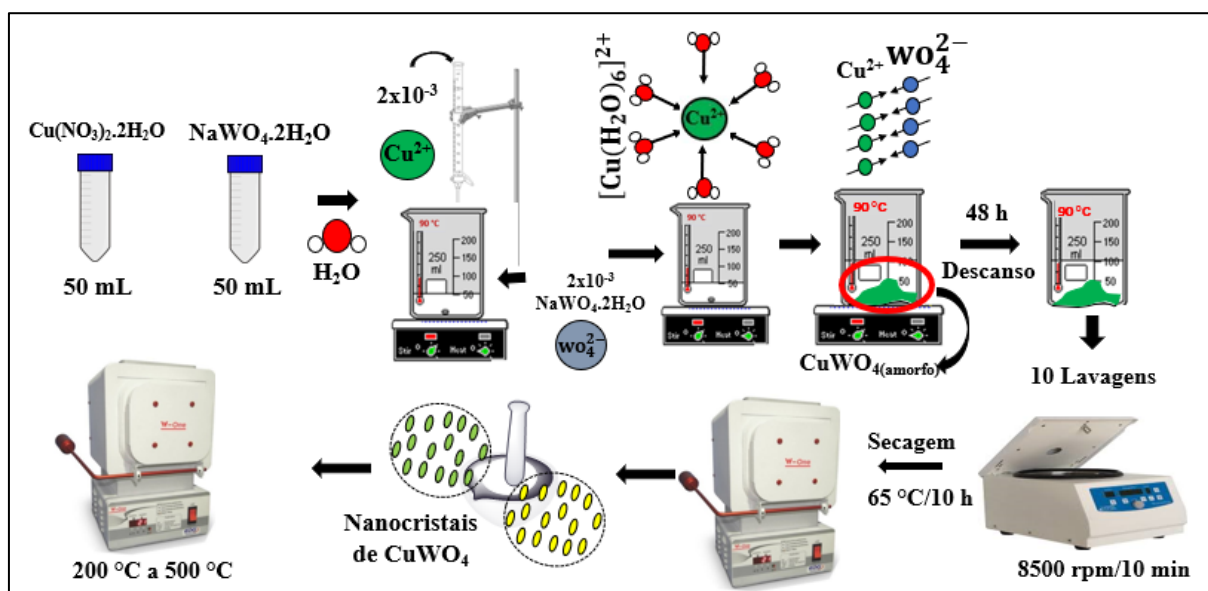


Figura 3.1. Representação esquemática do processo de síntese dos cristais de CuWO_4 pelo método de coprecipitação.

Fonte: Autor (2022)

3.3 Caracterização do CuWO_4

O entendimento sobre as propriedades de um catalisador necessita do conhecimento de várias propriedades como: estrutura cristalina, tamanho das partículas, os modos vibracionais presentes no material, propriedades ópticas, tipo de crescimento e composição química. Por este motivo, é necessário o uso de todas as técnicas possíveis para caracterizar o CuWO_4 .

3.3.1 Análises termogravimétrica (TGA), Termogravimetria diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada nesse estudo com o objetivo de mostrar a variação de massa que pode ocorrer, pela decomposição térmica do material estudado em questão. Esta é uma técnica termoanalítica que acompanha tanto a perda como o ganho de massa que uma amostra, em função do tempo ou da temperatura empregada^{97,98}. Enquanto a termogravimetria derivada (DTG), é um arranjo matemático da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) em função do tempo ou da temperatura, isto é, a DTG é uma derivada da TGA⁹⁸.

Normalmente, as curvas de TGA são acompanhadas pela curva de DTG, que representa a primeira derivada. Essa curva, portanto, nos dá informações acerca dos processos químicos que envolvem a variação de massa durante o processo de termo decomposição, permitindo acompanhar os eventos térmicos envolvidos na perda/ganho de massa, estabilidade térmica do material e também pode auxiliar na identificação dos compostos formados durante a decomposição térmica⁹⁹.

Já a análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de permite obter informações acerca das temperaturas de fusão, cristalização, transições vítreas, estabilidade térmica/oxidativa e muitos outros eventos térmicos sofridos por um determinado material. Todas as informações qualitativas e quantitativas sobre esses tipos de mudanças, bem como, as informações de entalpia ou mudanças de capacidade caloríficas, podem ser obtidas através da análise de DSC¹⁰⁰.

Os dados das análises termogravimétricas foram obtidos nos equipamentos da marca Shimadzu e modelos TGA-50 e DSC-60, sob atmosfera de ar sintético, com uma razão de aquecimento de 5 °C/min com varredura de temperatura entre 25 e 700 °C para TGA e 25 a 600 °C para DSC.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX) e método de Refinamento Rietveld

As amostras CuWO_4 tratadas termicamente a diferentes temperaturas foram estruturalmente caracterizadas por DRX em um difratômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku®, Japão), utilizando radiação Cu-K ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Ângulo de difração 2θ , variando de 5° a 75°, com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Os padrões de difração foram comparados com

os dados a partir do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (Inorganic Crystal Structure Database - ICSD). A rotina de Rietveld foi realizada em 2θ , variando de 10° a 110° uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} com um passo de $0,02^\circ$. Os difratogramas em médio ângulo foram refinados pelo método Rietveld, utilizando o software ReX versão (0.9.2).

O método de refinamento Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados em relação ao modelo estrutural teórico empregado como padrão cristalográfico^{100,102,103}. Este refinamento estrutural utiliza os padrões calculados com um ajuste em relação à procura de dados de padrão para fornecer os parâmetros estruturais da amostra e da difração do perfil¹⁰⁴.

Neste artigo, foi aplicado o método de refinamento de Rietveld para ajustar os melhores parâmetros de rede da célula unitária, fatores estruturais tais como posições atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico atômico (U_{iso}), para obter uma melhor conformidade dos dados.

Durante a rotina de refinamento, os parâmetros refinados foram as constantes de deslocamento de rede, fundo, fator de escala, parâmetros de meia largura do perfil (u , v , w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros da malha, e posições atômicas. Além disso, o fundo (linha de base) foi corrigido utilizando três funções polinomiais do primeiro tipo (P_1 , P_2 e P_3)^{105,106}.

A função do perfil do pico foi modelada usando uma convolução da função pseudo-voigt Thompson-Cox-Hastings para melhorar a eficácia dos dados de refinamento de Rietveld, obtidos neste trabalho^{107,108}. Este método de refinamento permite encontrar características estruturais peculiares dos cristais de CuWO_4 preparados pelo método de síntese de coprecipitação.

3.3.3 Espectroscopia Raman

As medições espectroscópicas de Micro-Raman foram registradas usando (Bruker®, Alemanha) modelo Senterra, operando na região espectral de 50 a 1.000 cm^{-1} .

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

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos num espectrofotômetro (PerkinElmer®, EUA) modelo FT-IR Spectrum 100 na região de 400 a 1.200 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

As análises ópticas foram obtidas por espectros UV-Vis utilizando o espectrofotômetro UV-Vis modelo 2600 (Shimadzu®, Japão). O intervalo da banda óptica das amostras foi obtido no modo de reflectância difusa na região UV-Vis, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de referência, aplicando a função Kubelka-Munk.

A energia do intervalo da banda óptica (E_{gap}) foi calculada utilizando o método descrito por Kubelka e Munk^{109,110}. Este método é utilizado para medir, em semicondutores, os valores de E_{gap} ^{107,111}. O modelo matemático de Kubelka-Munk pode ser utilizado para qualquer comprimento de onda e é definido pela Equação (7)^{103,112}:

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1-R_{\infty})}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{s} \quad (7)$$

Sendo $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk, R_{∞} é a reflectância, K é o coeficiente de absorção molar e s é o coeficiente de dispersão. O intervalo óptico e o coeficiente de absorção dos óxidos semicondutores^{106,108,113,114}, podem ser calculados utilizando a seguinte Equação (8).

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (8)$$

Onde α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, e n é uma constante, associada ao tipo de transição dos elétrons. Portanto, quando $n = 0,5$ são para as transições diretas permitidas, $n = 2$ para as indiretas permitidas, $n = 1,5$ para as diretas proibidas, $n = 3$ para as indiretas proibidas^{115,116}.

De acordo com o que se tem relatado na literatura, os cristais de CuWO_4 apresentam um espectro de absorção óptica governado por transições eletrônicas indiretas¹⁹. Isto significa que imediatamente após a absorção eletrônica, os elétrons que estavam localizados na BC, que têm energia mínima, têm a capacidade de relaxar até à banda de valência, que tem o estado máximo de energia em diferentes pontos k na zona de Brillouin⁸¹.

Com base nesta informação, os valores de E_{gap} dos cristais de CuWO_4 foram estimados utilizando $n = 2$ na Equação (8). Depois, usando a Equação (9), foi obtida uma equação de Kubelka-Munk modificada, como mostrado abaixo.

$$[F(R_\infty)hv]^{0,5} = C_2 (hv - E_{\text{gap}}) \quad (9)$$

Os gráficos obtidos relacionando os valores de $[F(R_\infty)hv]^{0,5}$ versus hv , pode-se, por fim, obter os valores de E_{gap} dos cristais de CuWO_4 , extrapolando a porção linear da curva de UV-Vis para a intercepção do eixo y.

3.4 Avaliação da Atividade Sonocatalítica do CuWO_4

A atividade sonocatalítica dos cristais CuWO_4 foi avaliada pela degradação do corante Rh6G em solução aquosa, como um corante poluente, utilizando um banho ultrassônico. No processo, 50 mg do catalisador foram suspensos em 100 mL de solução aquosa do corante com uma concentração inicial conhecida 2,5 mg/L de corante Rh6G. Essa solução foi então mantida na ausência de luz durante 30 min, com a finalidade de avaliar o equilíbrio de adsorção/dessorção entre os materiais.

Em seguida, a solução suspensa foi irradiada por um banho ultrassônico. Em intervalos de tempo de 10 min e 20 min, 2 mL de amostra foram retirados do reator ultrassônico e centrifugadas para separação da fase sólida e líquida, após isso, o sobrenadante foi avaliado através da determinação da sua absorvância utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600 com duplo feixe). Vale ressaltar ainda, que a solução do corante foi mantida durante 30 min no escuro para que ocorresse o equilíbrio de adsorção e dessorção entre a fase sólida e a fase líquida. A eficiência da degradação foi calculada usando Equação (10), a seguir:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (10)$$

onde, C_0 e C são a concentração inicial e final do corante na solução (mg/L), respectivamente, vista no fluxograma da Figura 3.2, a seguir:

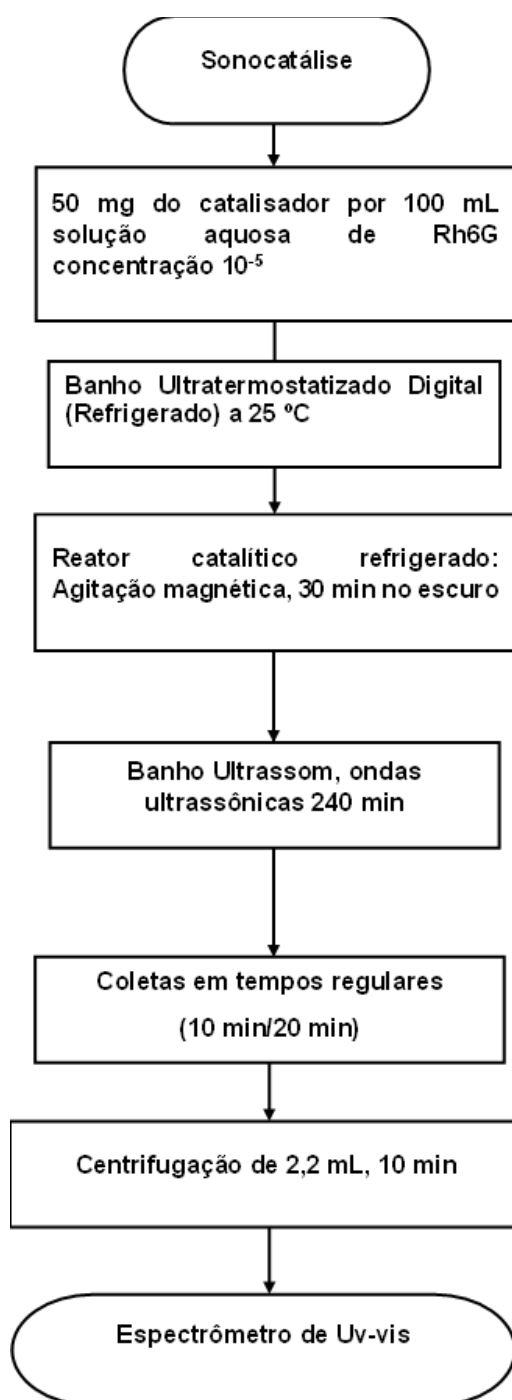


Figura 3.2. Fluxograma do ensaio sonocatalítico.

3.5 Testes de sequestrantes de radicais

Para avaliar a influência das espécies de h^+ e dos ERO no mecanismo de degradação do corante Rh6G em solução aquosa, foram realizados testes de degradação com os seguintes agentes sequestrantes de radicais: oxalato de amônio (0,0015 mol/L), nitrato de prata ($AgNO_3$, 1 mol/L), p-Benzoquinona (1 mol/L) e álcool isopropílico (0,33 mol/L) para h^+ , e^- , $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OH$, respectivamente. A concentração do corante Rh6G empregada em cada teste foi de 1×10^{-5} mol/L e cada sequestrante foi avaliado individualmente.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações

4.1.1 Análises termogravimétrica e Termogravimetria Derivada Diferencial (TGA/DTG)

As curvas de TGA/DTG para o coprecipitado amorfo e evolução do $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monoclínico) para o CuWO_4 (triclínico) foram obtidas em atmosfera de ar sintético sob condições de aquecimento de 5 °C/min , variando a temperatura de 25 até 700 °C , como mostradas na Figura 4.1.

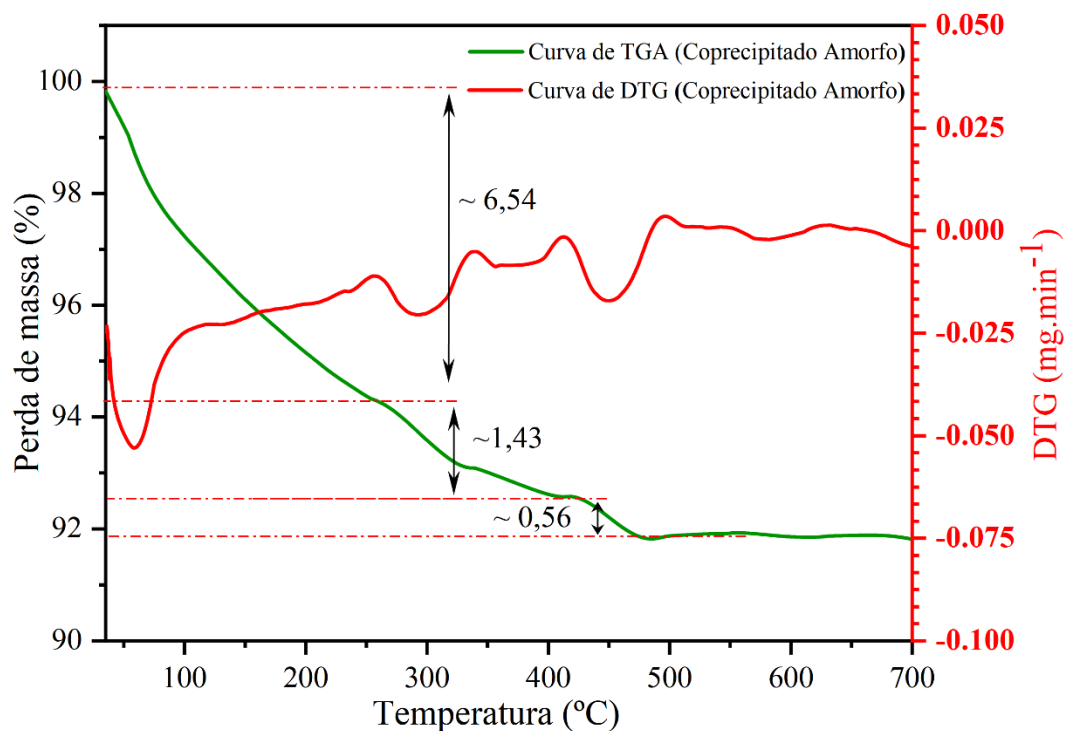
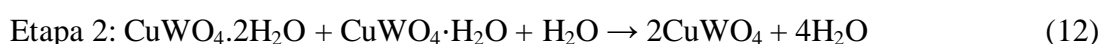
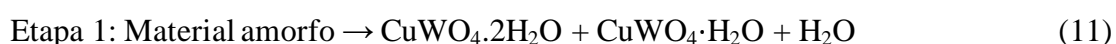


Figura 4.1. Curvas de TGA e DTG do coprecipitado amorfo.

É possível observar que a curva de TGA é característica da amostra e inclui três estágios diferentes de perda de massa. No primeiro estágio, é observado uma perda de massa que ocorre na região entre 30 - 260 °C, ($\Delta m_{CuWO_4(1)} = 6,54\%$). Esta perda é relacionada, principalmente, à liberação de gases adsorvidos na superfície do material preparado e a desidratação de duas moléculas de água^{97,101,117}.

Já no segundo estágio, observa-se uma redução de massa entre 270 - 420 °C ($\Delta m_{CuWO_4(2)} = 1,43\%$), que é atribuída ainda a desidratação do material, visto que, esse processo ocorre em duas etapas distintas^{104,118}, conforme relatadas nas Equações (11,12):



Finalmente, é possível notar uma perda de massa, localizada na faixa de 420 - 480 °C ($\Delta m_{CuWO_4(3)} = 0,53\%$), que pode ser atribuída a liberação de água cristalina da estrutura da amostra¹¹⁸. Em temperaturas superiores a 480 °C, não é possível notar nenhuma variação na massa do CuWO_4 , confirmando a formação do cristal triclinico.

4.1.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que relaciona a temperatura e função do fluxo de calor, associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo¹⁰⁰. Por meio das curvas de DSC é possível quantificar a energia envolvida nas reações, como mostrado na Figura 4.2, para a amostra de $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na faixa de temperatura entre 25 e 600 °C.

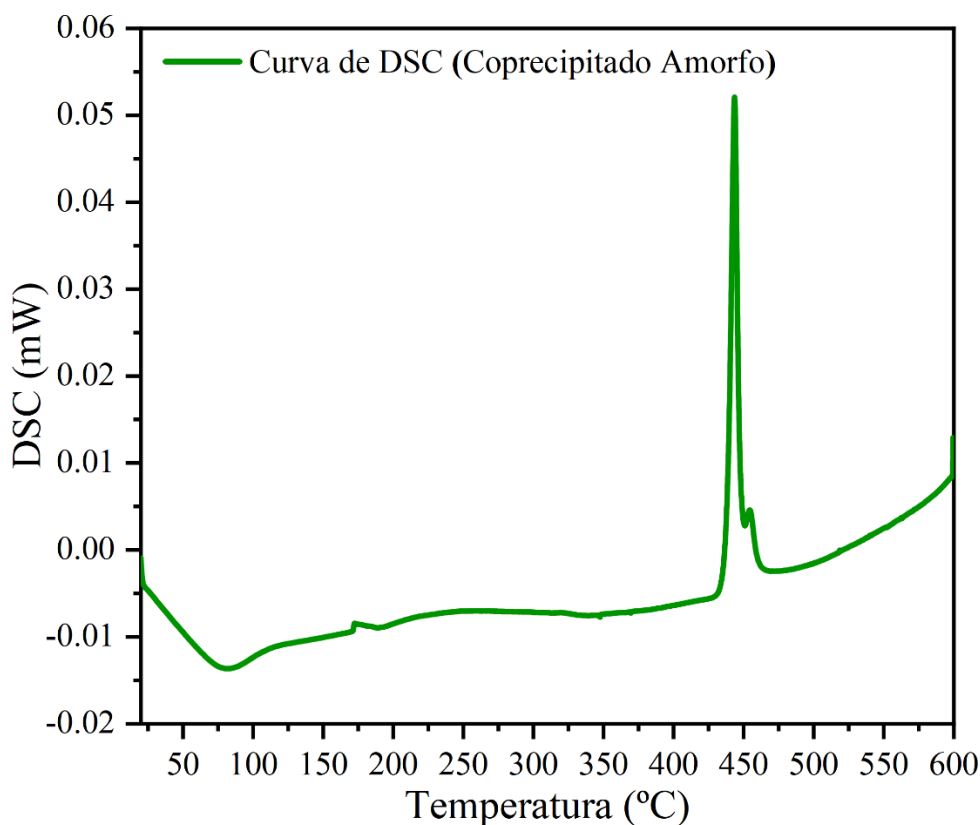


Figura 4.2. Curva de DSC do coprecipitado amorfo na faixa de temperatura de 25–600 °C.

De acordo com o gráfico da análise de DSC, pode-se observar dois eventos térmicos. O primeiro evento térmico é considerado endotérmico e ocorre entre as temperaturas de 20 - 120 °C, que é atribuído a desidratação do $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este evento pode ser relacionado a primeira perda de massa, mostrada na análise de TGA da Figura 4.1. Já o segundo evento energético, ocorre entre as temperaturas de 430 - 470 °C e pode ser atribuído ao processo endotérmico de cristalização do CuWO_4 , que está relacionado a uma transição de fase do material. Estes resultados nos fornecem um suporte teórico para o procedimento de tratamento térmico do CuWO_4 hidratado^{2,100,119}.

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada com a finalidade de obter o grau de ordem/desordem estrutural ou a periodicidade da rede cristalina a longo alcance do $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É possível observar na Figura 4.3 (a-g), os padrões de DRX obtidos para as amostras de $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratadas termicamente nas temperaturas de 200 a 550 °C por 2 h. Os difratogramas revelam a presença de sinais de difração largos para as amostras tratadas de 200- 450°C, que são atribuídos

à fase $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ com estrutura monoclinica, indexada no cartão *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) de N.º 330503. Além disso, pode-se observar que o material estudado se encontrava, inicialmente, com estrutura amorfa e com partículas de água presentes em sua estrutura, ou seja, numa visualização a longo alcance ainda não se obteve uma estrutura cristalina ordenada^{19,120,121,122}.

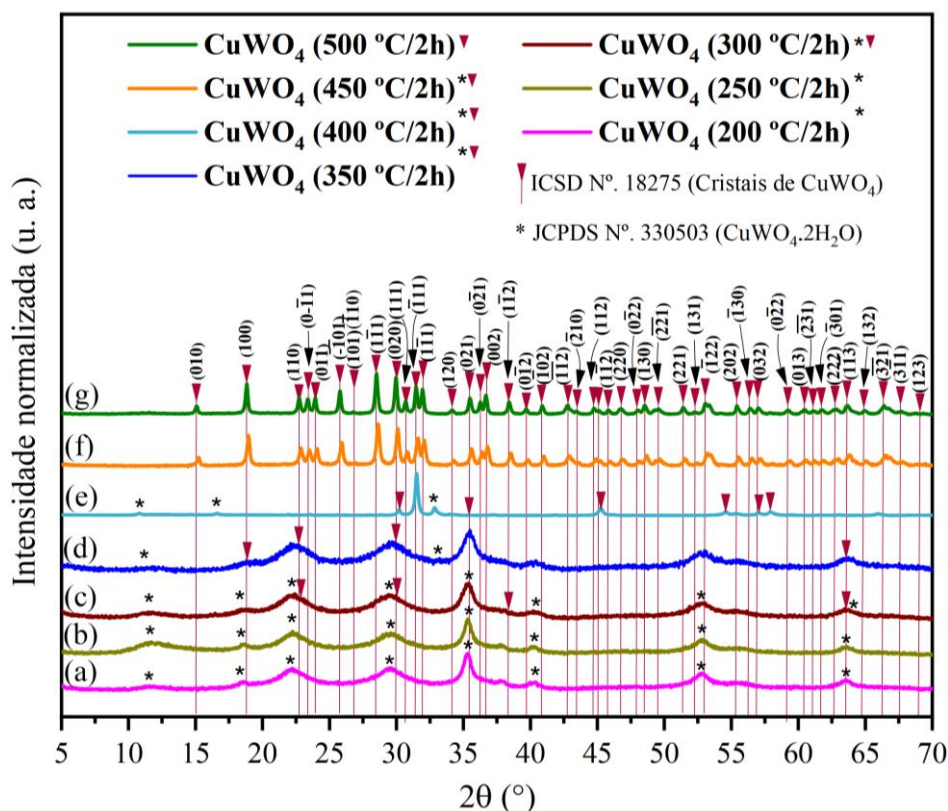


Figura 4.3 (a-g). Padrões de DRX dos pós de CuWO_4 tratados termicamente em diferentes temperaturas de calcinação: (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, (f) 450 °C e (g) 500 °C durante 2 h. As linhas verticais (|) na cor rosa indicam a posição e intensidade relativa dos sinais para a fase CuWO_4 conforme o cartão ICSD N.º 18275; o símbolo (▼) é atribuído à fase CuWO_4 e o símbolo (*) é atribuído à fase $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

É válido informar aqui, que todas as demais análises de caracterização disponíveis nessa pesquisa foram realizadas com ênfase na amostra de CuWO_4 tratada termicamente a 500 °C durante 2 h, pois foi a única que exibiu potencial para a procedência deste estudo.

Nesse sentido, a amostra tratada termicamente à 500 °C durante 2 h apresentou sinais de difração estreitos, intensos e bem acentuados, que são característicos de materiais com alto grau de cristalinidade^{102,103,123}. A fim de confirmar a estrutura desse material, os cristais de

CuWO_4 (500 °C) foram indexados na estrutura do tipo triclinica, de acordo com o cartão ICSD de N.º 18275 que melhor se adequou, como pode ser observado na Figura 4.4, a seguir.

Além disso, tal estrutura foi confirmada por meio da rotina de refinamento¹²³.

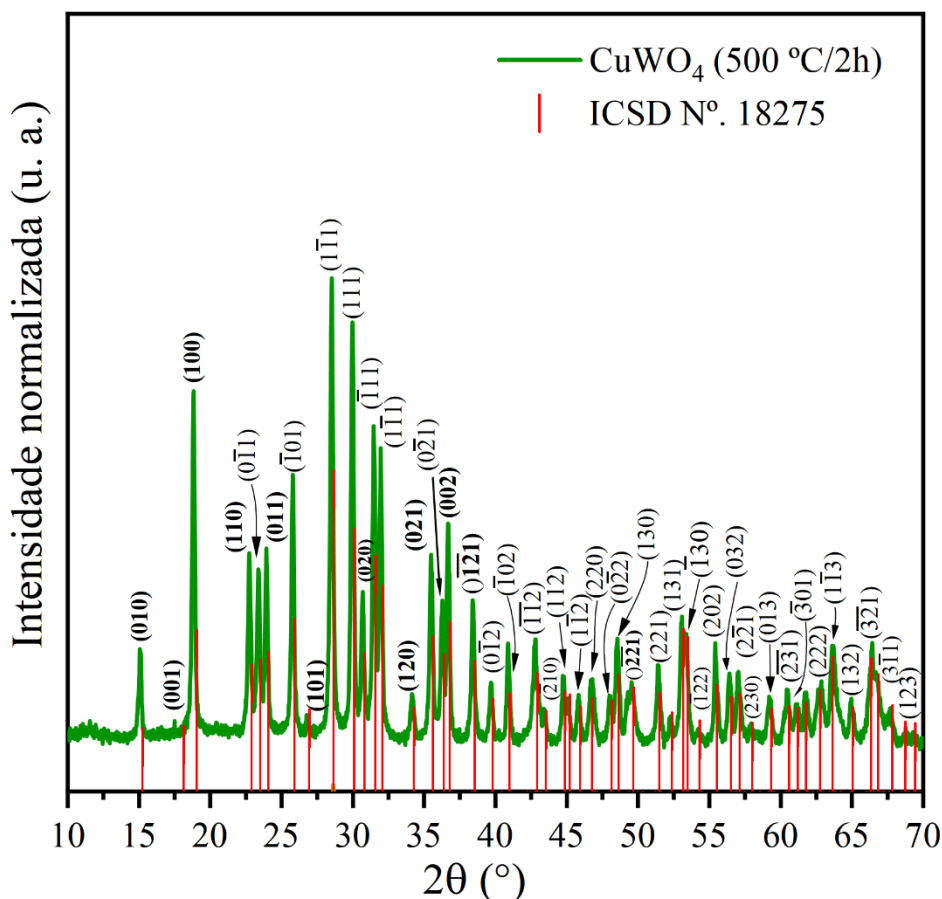


Figura 4.4. Padrões de DRX dos pós de CuWO_4 tratados termicamente a 500 °C durante 2 h. As linhas verticais (|) na cor vermelha indicam a posição e intensidade relativa dos padrões DRX para a fase CuWO_4 conforme o cartão ICSD N.º 18275.

4.1.4 Refinamento Rietveld

Com base no padrão de DRX da amostra de CuWO_4 tratado termicamente a 500 °C durante 2 h foi possível realizar a rotina de refinamento estrutural proposto pelo método de Rietveld^{101,104}. A Figura 4.5 ilustra o gráfico de refinamento de Rietveld para os padrões observados versus padrões calculados para os cristais CuWO_4 .

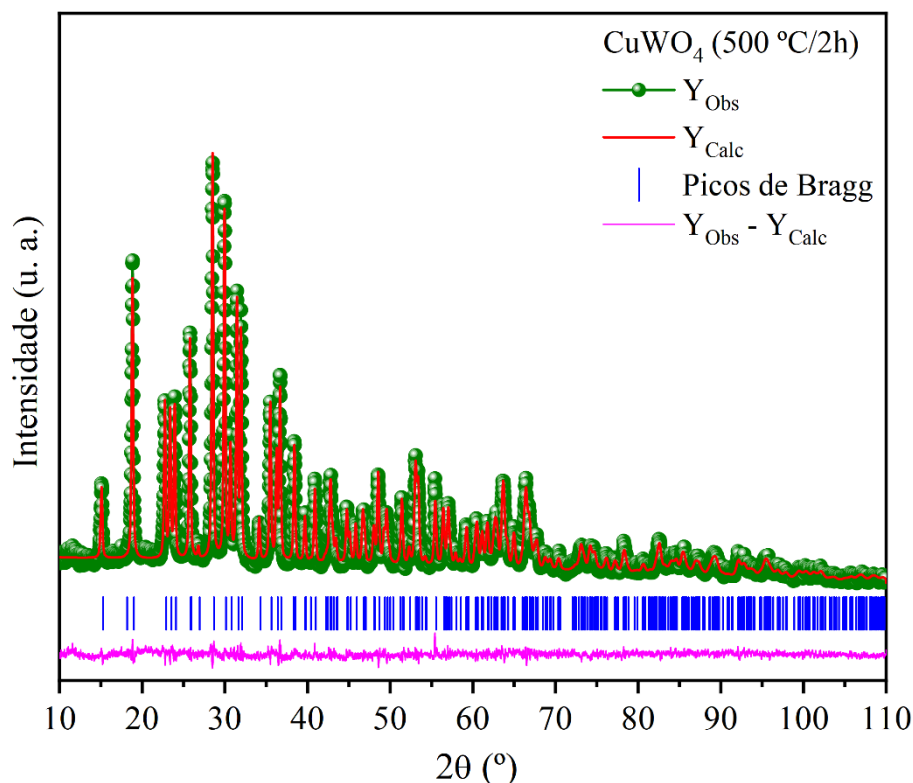


Figura 4.5. Refinamento Rietveld do padrão de DRX dos cristais de CuWO_4 tratados à 500 °C por 2 h, preparados pelo método de coprecipitação.

Como pode ser observado na Figura 4.5, o padrão de DRX teórico usado na rotina de Rietveld foi ajustado ao perfil de difração (experimentalmente) observado, fornecendo os parâmetros estruturais do material desejado e o seu perfil de difração (calculado)¹²⁴. Neste estudo, foi aplicado o método de refinamento de Rietveld para estimar as posições atômicas, parâmetros de rede e volume de célula unitário dos cristais CuWO_4 ^{123,125}.

Os cristais únicos de CuWO_4 têm uma estrutura triclinica, apresentando um grupo espacial ($P\bar{1}$), grupo pontual de simetria (C_i), e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$)^{2,19,96}.

Além disso, o refinamento estrutural confirmou a presença de cristais de CuWO_4 com fase pura, sem qualquer fase secundária ou deletéria. Em geral, foram identificadas ligeiras diferenças na escala de intensidade entre padrões experimentais e DRX calculados, como descrito pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$) e observados na Figura 4.5.

Contudo, os cristais CuWO_4 preparados pelo método de coprecipitação podem apresentar uma grande diferença na linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$). Os dados obtidos experimentalmente do refinamento de Rietveld são apresentados na Tabela 4.1, abaixo:

Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelos dados do refinamento Rietveld para cristal CuWO_4 calcinado a 500°C por 2 h.

<i>Atomos</i>	<i>Wyckoff</i>	<i>Sítio</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{iso}</i>
Cu	2i	1	0.495721	0.658878	0.245968	0.027611
W	2i	1	0.019821	0.174404	0.254949	0.028719
O1	2i	1	0.243861	0.348420	0.412485	0.011257
O2	2i	1	0.200456	0.877997	0.437967	0.039583
O3	2i	1	0.737920	0.387224	0.109775	0.038180
O4	2i	1	0.784398	0.903783	0.049102	0.043190

$a = 4,70859(5) \text{ \AA}$, $b = 5,84475(7) \text{ \AA}$, $c = 4,88446(4) \text{ \AA}$, $V = 132,9879(2) \text{ \AA}^3$; $\alpha = 91,65791(1)^\circ$; $\beta = 92,50843(8)^\circ$; $\gamma = 82,77550(4)^\circ$, $R_p(\%) = 4,8662$, $R_{\text{exp}}(\%) = 5,5431$, $R_{\text{wp}}(\%) = 6,3235$, $\chi^2 = 1,301377$, $GoF = 1,14078$; $\rho = 9,53 \text{ g/cm}^3$ e $\mu/\rho = 94,92 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Os dados apresentados na Tabela 4.1 para os parâmetros de ajuste (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e GoF) foram obtidos consistentemente dentro dos critérios de Rietveld. Após repetidos ciclos de refinamento de Rietveld e afinação dos parâmetros estruturais para encontrar os valores mais baixos e melhores possíveis para os cristais CuWO_4 , que confirmam a qualidade, reprodutibilidade, e confiabilidade destes dados.

Em geral, poucas variações nas posições atômicas (x , y , z) para Cu, W, O1, O2, O3, e O4 são observadas. Subsequentemente, os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidas a partir da análise de refinamento de Rietveld foram utilizados para iniciar a otimização das coordenações dos clusters.

4.1.5 Análise das coordenadas dos clusters

A estrutura triclinica para os cristais CuWO_4 foi modelada utilizando o programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) – Visualização para análise eletrônica e estrutural, com versão de software de 3.5.7 para *Windows 7@-64 bits*^{125,126} utilizando os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidas a partir dos dados de refinamento de Rietveld, listados na Tabela 4.1.

Como pode ser observado na Figura 4.6, os clusters octaédricos distorcidos de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ são formados por diferentes tipos de poliedros octaédricos com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas. Além disso, verificou-se que os cristais de CuWO_4 possuem ângulos internos (90°) diferentes, como apresentado na Tabela 4.1, indicando uma predominância no comportamento anisotrópico dos cristais de CuWO_4 , preparados pelo método coprecipitação.

É possível notar também que estes cristais de CuWO_4 apresentam algumas variações tanto nos ângulos de ligação (O–Cu–O) como no comprimento das ligações (O–W–O). Esta característica resulta em distorções nos clusters octaédricos de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$, com graus distintos de ordem-desordem na rede^{2,121,127}. Finalmente, como pode ser observado na Figura 4.6, os cristais CuWO_4 preparados pelo método coprecipitação exibem mais distorções nas suas ligações químicas.

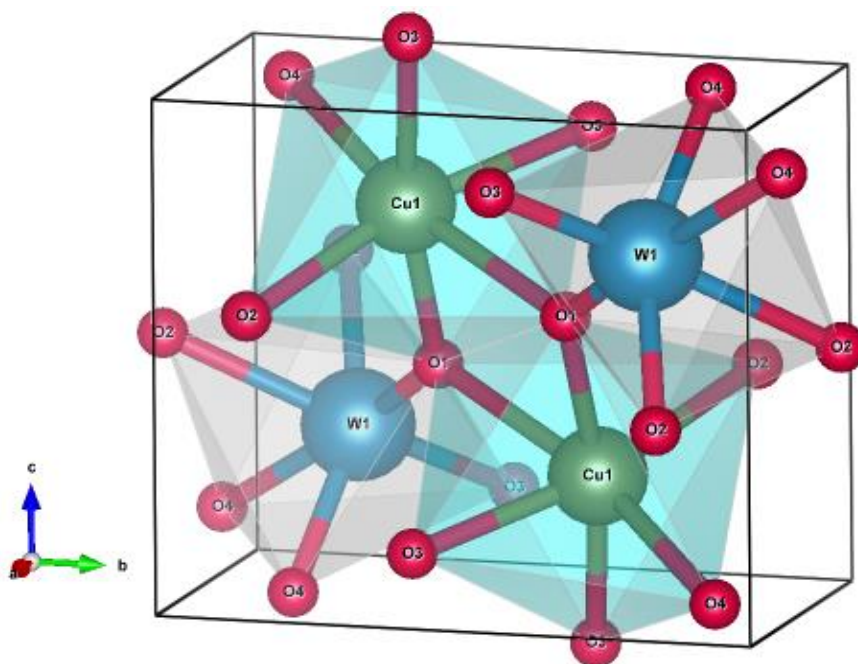


Figura 4.6. Representação esquemática da célula unitária dos cristais CuWO_4 ($500^\circ\text{C}/2\text{h}$).

4.1.6 Análise espectroscópica de Micro-Raman dos cristais CuWO_4

A análise espectral de Micro-Raman é uma técnica de análise de curto alcance e foi realizada para mostrar a informação sobre a ordem estrutural dos cristais CuWO_4 ¹²⁶. Com base nos cálculos da teoria de grupo, os tungstatos que são triclínicos com grupo espacial ($P\bar{1}$) e grupo pontual de simetria (C_i) têm 36 modos vibracionais diferentes, unindo infravermelhos e Raman^{2,3,8}, conforme a Equação (13):

$$\Gamma_{\{(Raman) + [Infravermelho]\}} = \{(18 A_g) + [18 A_u]\} \quad (13)$$

O modo A_g representa os modos vibracionais ativos no Raman e A_u é o modo vibracional ativo no infravermelho. Como tal, são esperados 18 modos vibracionais ativos no Raman para o cristal CuWO_4 , conforme mostrados em Equação (14):

$$\Gamma_{(Raman)} = (18 A_g) \quad (14)$$

Os espectros Raman dos cristais CuWO_4 exibem várias bandas intensas e definidas, referentes os modos vibracionais localizados na faixa entre 85 e 1.000 cm^{-1} , o que confirma a estrutura cristalina bem ordenada da fase de CuWO_4 , como mostrado na Figura 4.7.

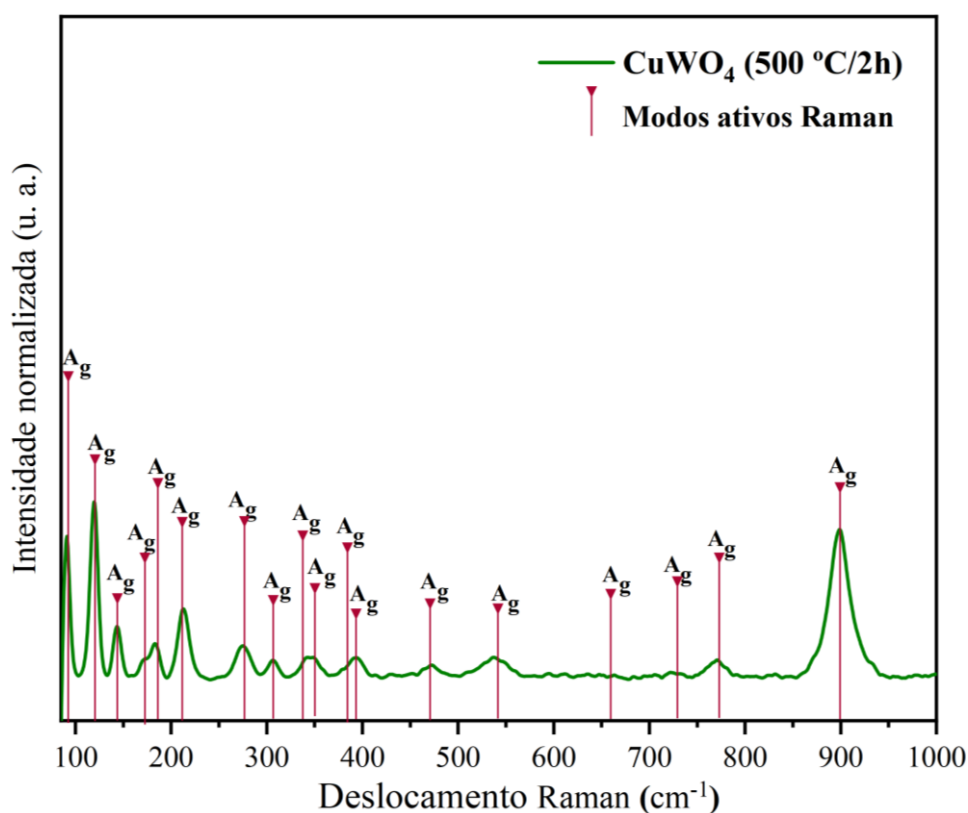


Figura 4.7. Espectros de Micro-Raman dos cristais de CuWO_4 (500 °C/2h). As linhas pontilhadas verticais indicam as posições e intensidades relativas dos modos ativos Raman.

A Figura 4.7 exhibe o espectro de Micro-Raman dos cristais CuWO_4 tratados termicamente a 500 °C, pois foi a amostra que apresentou o melhor grau de cristalinidade. Nele

é possível notar a presença de 18 modos de vibração ativos, representados por suas respectivas bandas características da estrutura triclínica deste material, corroborando com os cálculos da teoria do grupo para o mesmo^{3,128-130}.

Os clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ têm simetria O_h , nos quais as vibrações são compostas de modos internos A_g , enquanto as outras vibrações são atribuídas aos modos externos A_g ^{17,91,131}. Com base na literatura, estes espectros Raman mostram os modos ativo externo e interno presentes nos tungstatos¹³². Os modos externos envolvem a vibração dos octaedros $[\text{WO}_6]$ agrupados contra os átomos de Cu. Os modos vibracionais internos, por outro lado, relacionam-se com os movimentos dos átomos nos clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ ¹⁹.

Dessa forma, na região de 900 cm^{-1} é possível notar uma banda intensa característica das vibrações de estiramento simétrico $\nu_1(A_g)$ das ligações (O–W–O), atribuído aos clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ dos cristais CuWO_4 com estrutura triclínica¹³³. Além disso, são observadas bandas próximas de 770 , 730 , 660 e 540 cm^{-1} que estão relacionadas as vibrações mais fortes das ligações de (O–W–O) no cluster de $[\text{WO}_6]$ ^{132,133}.

Por outro lado, a banda mais intensa localizada em 900 cm^{-1} é atribuída as vibrações de alongamento simétrico das ligações (O–W–O), dos clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ ¹³⁴. Já os modos ativos-Raman, observados por meio das bandas em 770 e 660 cm^{-1} são conferidos a vibrações assimétricas de ligações curtas (O–W–O) e ligações terminais (W–O–W), respectivamente^{19,134}.

Finalmente, as bandas observadas entre 540 e 300 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais das ligações mais curtas e mais longas de (O–W–O) no plano, enquanto os modos ativos localizados abaixo de 350 cm^{-1} são atribuídos a vibrações fora do plano de ligações de (O–W–O) e vibrações de rede na estrutura de Wolframita¹¹⁹. Os resultados da espectroscopia Raman estão de acordo com os padrões de XRD e reforçam que os cristais CuWO_4 foram formados por uma estrutura triclínica organizada.

4.1.7 Análise espectroscópica de Infravermelho dos cristais CuWO_4

Os espectros FT-IR são também um meio de fornecer informações sobre o grau de ordem estrutural das ligações químicas entre os átomos nos cristais de CuWO_4 (com sistemas ABO_4)¹³⁵. A Equação (15) mostra que os cristais de CuWO_4 possuem 18 modos ativos no infravermelho, segundo a teoria de grupo.

$$\Gamma_{[Infravermelho]} = [18 A_u] \quad (15)$$

A Figura 4.8 mostra os espectros FT-IR dos cristais de CuWO_4 trado na temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, na qual o material apresentou maior grau de cristalinidade. Pode-se observar que os cristais de CuWO_4 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) apresentam várias bandas de transmitância características da sua fase, entre as regiões de $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Dessa forma, a banda localizada em 900 cm^{-1} é atribuída aos modos de estiramento simétrico dos clusters octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$ ^{19,136,137}. Enquanto as bandas observadas na região de 796 e 711 cm^{-1} estão relacionados com os modos de vibração de estiramento antissimétrico dos clusters de $[\text{WO}_6]$ ^{119,135}.

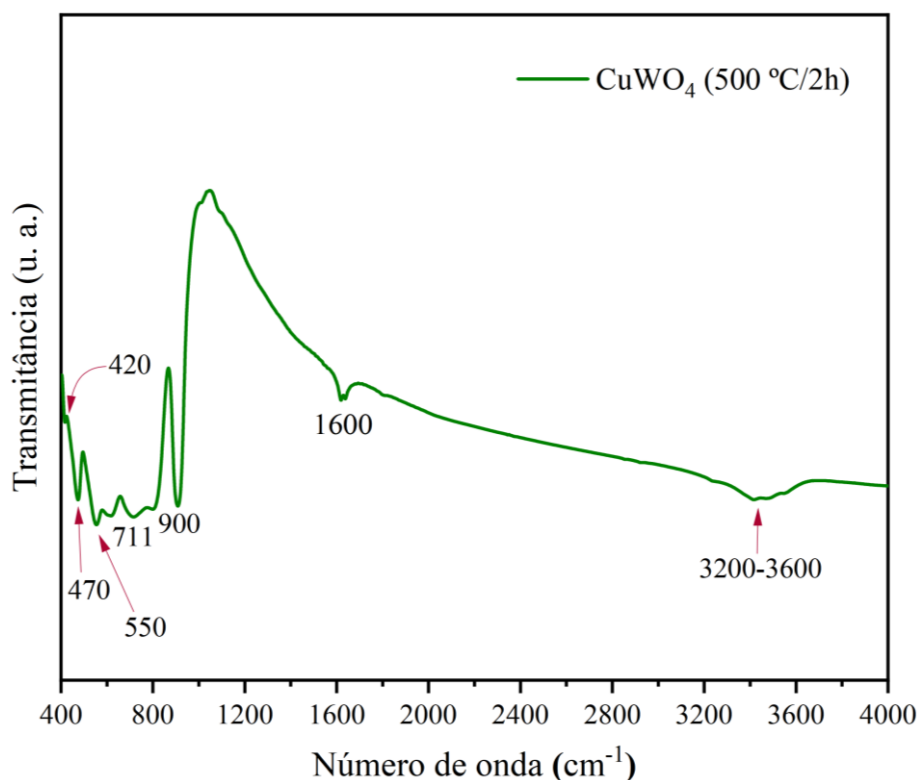


Figura 4.8. Espectros FT-IR dos cristais de CuWO_4 ($500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$).

Por outro lado, a banda localizada no intervalo de 550 cm^{-1} é relacionado aos modos de vibrações dos estiramentos simétricos ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) entre os clusters de $[\text{WO}_6]/[\text{WO}_6]$. Já as bandas em 470 e 420 cm^{-1} correspondem aos modos de vibrações de estiramento simétrico das ligações (Cu-O) nos clusters de $[\text{CuO}_6]$ ^{19,135,138}.

Finalmente, nas regiões de 3200 e 3600 cm^{-1} foram observadas as bandas correspondentes às vibrações de alongamento das ligações O-H (grupos OH) relacionados a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do CuWO_4 . Enquanto a banda em 1600

cm^{-1} é atribuída as vibrações de alongamento das ligações entre O e H nos grupos hidroxila da água residual^{19,139}.

4.1.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

A Figura 4.9 mostra os espectros de UV-Vis para cristais CuWO_4 tratados termicamente a diferentes temperaturas (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C, (e) 450 °C e (g) 500 °C por 2 h, pelo método precipitação, respectivamente.

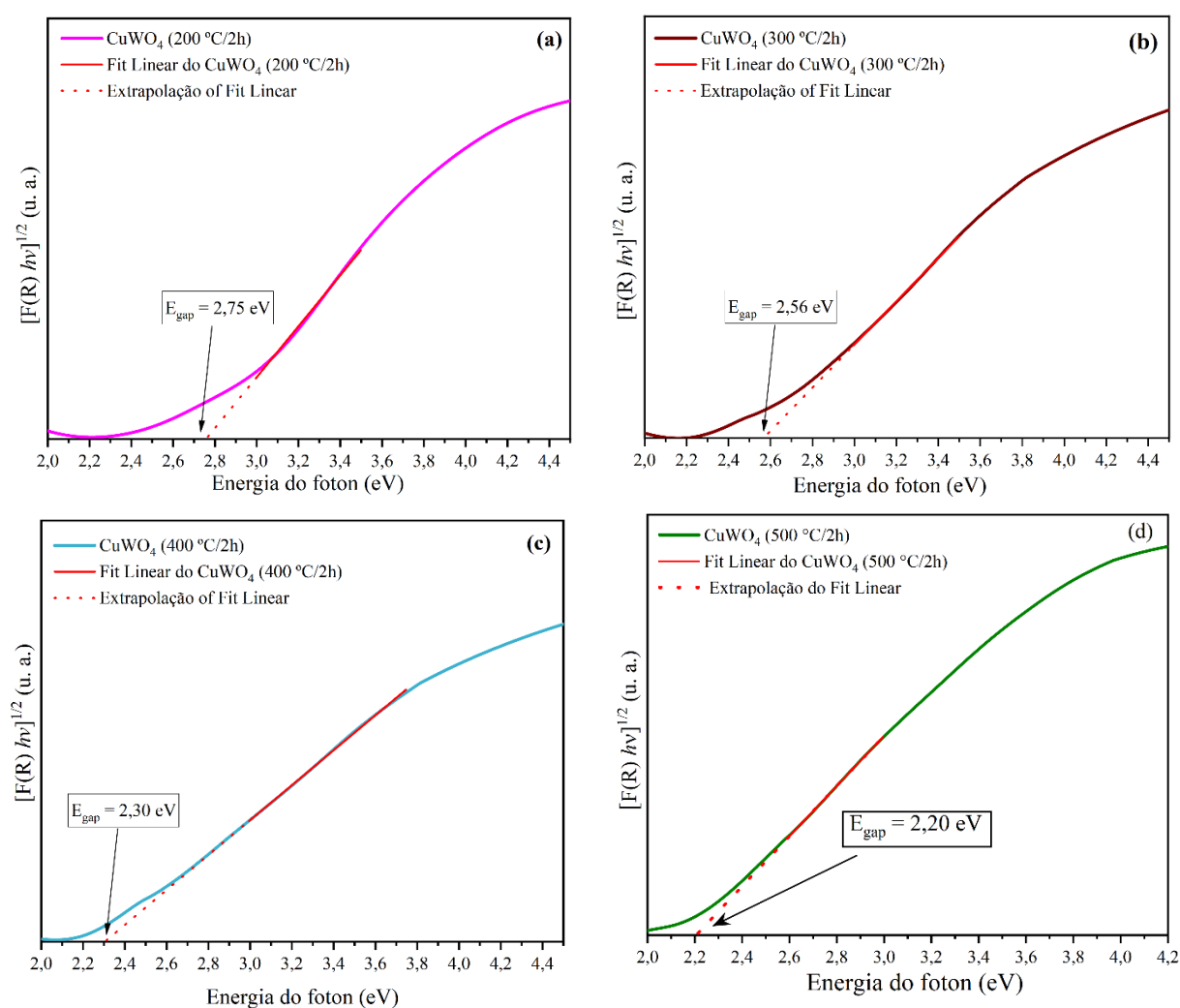


Figura 4.9. Espectros de UV-Vis para cristais de CuWO_4 tratados termicamente nas temperaturas de (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C por 2 h, preparados pelo método coprecipitação.

De acordo com esses gráficos, existe uma relação inversamente proporcional dos valores de E_{gap} com o aumento da temperatura. Neste caso, o valor de E_{gap} decresce com o aumento da temperatura. Nas amostras tratadas a 200 e 300 °C os valores de E_{gap} diminuíram de 2,75 para 2,56 eV, isso pode ser justificado pela ocorrência do processo de desidratação (remoção de moléculas de água da estrutura) com aumento da temperatura, que foi capaz de promover uma mudança na organização e no número de níveis intermediários de energia localizados entre as bandas BC e BV, pois houve uma mudança de fase nos cristais de $\text{CuWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para CuWO_4 ^{2,112,119,140}.

Finalmente, as amostras tratadas à 400 a 500 °C apresentam uma ligeira diminuição dos valores de E_{gap} (de 2,30 para 2,20 eV), podendo estar associadas à presença de uma única fase do CuWO_4 (triclínica) com baixa simetria e distorções nos clusters octaédricos de $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ ^{2, 19,110,111,113,141,142}.

4.2 Aplicação

4.2.1 Atividade sonocatalítica dos cristais de CuWO_4

A fim de estudar o desempenho da remoção do corante Rh6G dos efluentes, a eficiência da degradação foi testada pelos processos de sonocatálise e sonólise, com e sem o uso dos cristais de CuWO_4 como catalisador durante 240 min de testes. De acordo com as normas ISO (*International Organization for Standardization*), descritas em ISO 10678/2010 revisto em 2017, a degradação de um corante orgânico em meio aquoso pode ser utilizada como avaliação da atividade catalítica de um material¹⁴³.

Na sonólise (presença apenas de ultrassom) o corante pode ser degradado pelo processo de CA, sendo um processo que envolve a formação, crescimento, e colapso de bolhas em solução. Na CA, as vibrações das ondas sonoras, que passam através da solução, criam estas bolhas^{57,58}. A cavitação ocorre em ciclos de rarefação, com pressão negativa, mas suficiente para separar as moléculas líquidas umas das outras. Estas cavidades formam-se quando a distância entre as moléculas próximas excede o valor crítico. As cavidades são então comprimidas a alta pressão e algumas delas podem colapsar num intervalo de tempo muito pequeno¹⁴⁴⁻¹⁴⁷.

A bolha após o colapso produz uma "zona quente", também conhecida como "ponto quente" com temperatura e pressão muito elevadas⁶²⁻⁶⁴. Durante o colapso da bolha, os radicais H^+ e $\cdot OH$ são liberados pela dissociação das moléculas de água presentes no meio. Depois os radicais $\cdot OH$ espalham-se no líquido e, neste caso, reagem com o corante Rh6G^{4, 52,148}. Os radicais $\cdot OH$ é considerado um dos radicais governantes no mecanismo de degradação^{8,114,116,141,149}. Como resultado, tanto o oxigênio dissolvido no meio como as moléculas de água podem sofrer dissociação térmica e produzir radicais, tais como $\cdot OH$, H^+ e $O_2^{\cdot -}$, que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos^{116,141,142,148,150}.

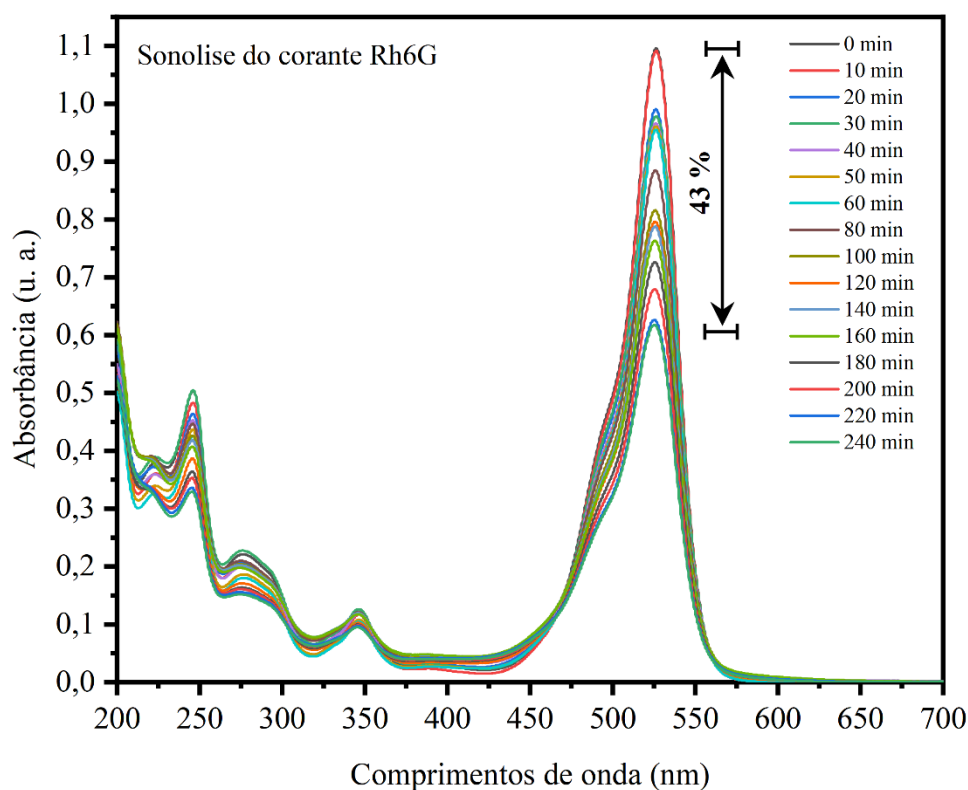


Figura 4.10. Espectro de absorção de UV-Vis da solução de corante Rh6G após 240 min de irradiação ultrassônica sem catalisador (sonólise).

Contudo, apesar da eficiência do ultrassom, somente o processo de sonólise não foi capaz de reduzir a concentração do corante Rh6G presente na água^{13,149}. Evidenciando assim, que este processo não gera radicais oxidantes suficientes para promover a degradação do poluente¹⁴⁴. Neste trabalho, a sonólise do corante Rh6G mostrou uma eficiência de 43% em 240 min de testes, como mostra a Figura 4.10. Já com a utilização dos cristais de $CuWO_4$ como catalisadores e o emprego das ondas ultrassônicas (sonocatálise), os resultados mostraram-se

mais eficientes na degradação do poluente. Como é visto na Figura 4.11, atingindo uma taxa de degradação de 94% em 240 min.

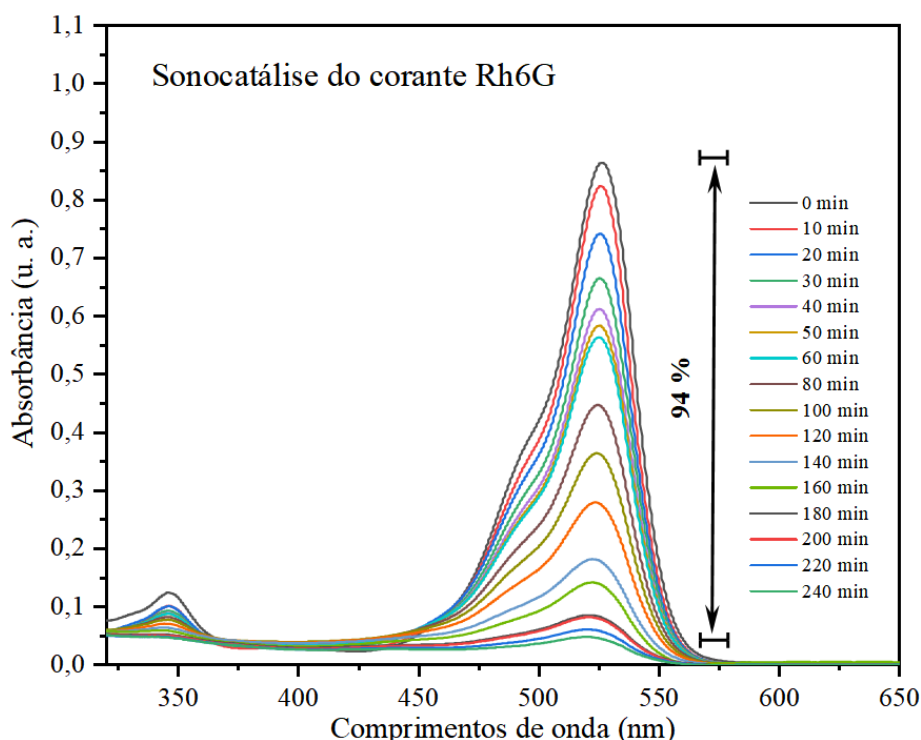


Figura 4.11. Espectro de absorção de UV-Vis da solução de corante Rh6G após 240 min de irradiação ultrassônica com CuWO_4 como catalisador (sonocatálise).

Segundo a literatura, compostos como o corante Rh6G, que é não volátil e hidrofílico, são degradados por reações químicas sucessivas na presença de radicais $\cdot\text{OH}$. Este radical encontra-se na área de interação bolha-líquido, devido à sua elevada concentração. Assim, o corante é degradado pela pirólise no interior da bolha^{144,151,152}, tal como apresentado na Equação (16):



Os cristais de CuWO_4 tem a função de aumentar a formação destas bolhas de cavitação, melhorando a eficiência da degradação. Isto é possível, pois o aumento na quantidade de bolhas produzidas é diretamente proporcional a sua eclosão, o que resulta na gera energia de energia no sistema e consequentemente, a formar de radicais livres^{4, 78, 145,151}.

Na sonocatálise, as ondas de ultrassons causam eventos de adsorção/dessorção que levam a uma diminuição significativa na agregação de cristais de CuWO_4 dispersos na solução de corante Rh6G¹⁵³. O que permite deixar os locais ativos do catalisador livres, melhorando a

degradação do poluente. Nesse caso, os cristais de CuWO_4 podem atuar diminuindo a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ e aumentando a formação de $\cdot\text{OH}$ ^{9, 142, 145, 150, 153}. O esquema da Figura 4.13 mostra como isto acontece.

Na figura 4.12 é mostrado a cinética dos processos de sonólise e sonocatálise para a degradação do corante Rh6G. Nota-se que a somatória das ondas ultrassônicas com os cristais de CuWO_4 como catalisador mostraram-se eficientes na degradação desse poluente orgânico, com uma taxa de degradação bastante relevante.

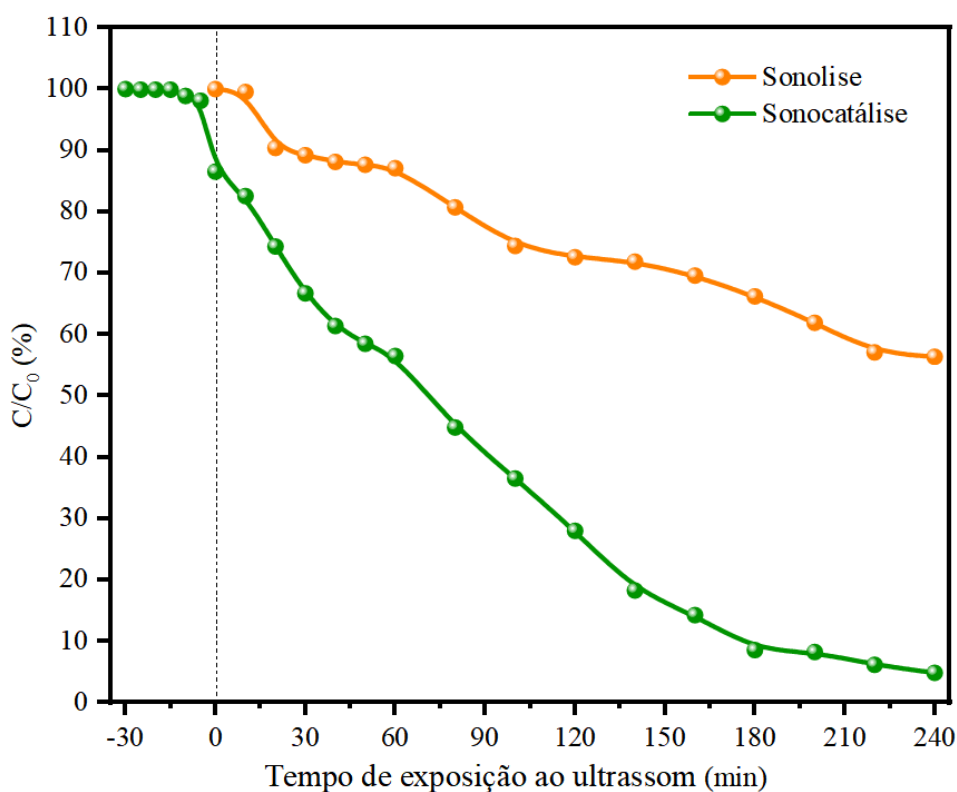


Figura 4.12. Cinética dos processos de sonólise e sonocatálise do corante Rh6G.

A Sonoluminescência pode gerar uma vasta gama de luzes de diferentes comprimentos de onda, que podem ser totalmente absorvidas pelos semicondutores correspondentes ¹⁵⁰. Além disso, o "ponto quente" produzido pelo efeito da cavitação ultrassônica num meio aquoso pode atingir uma temperatura muito elevada ($>726,85$ °C) ^{150, 151}.

Esta temperatura elevada é suficientemente capaz de quebrar algumas moléculas de H_2O e produzir os radicais $\cdot\text{OH}$ e H^+ , tal como apresentados na Equação (16). No entanto, a quantidade não é suficiente para mineralizar o poluente. Esta energia térmica "quente" pode também excitar o CuWO_4 , assim como a luz. Esta energia do fóton pode satisfazer uma vasta gama de comprimentos de onda e assim ativar o catalisador ^{144, 145, 148, 151, 153}.

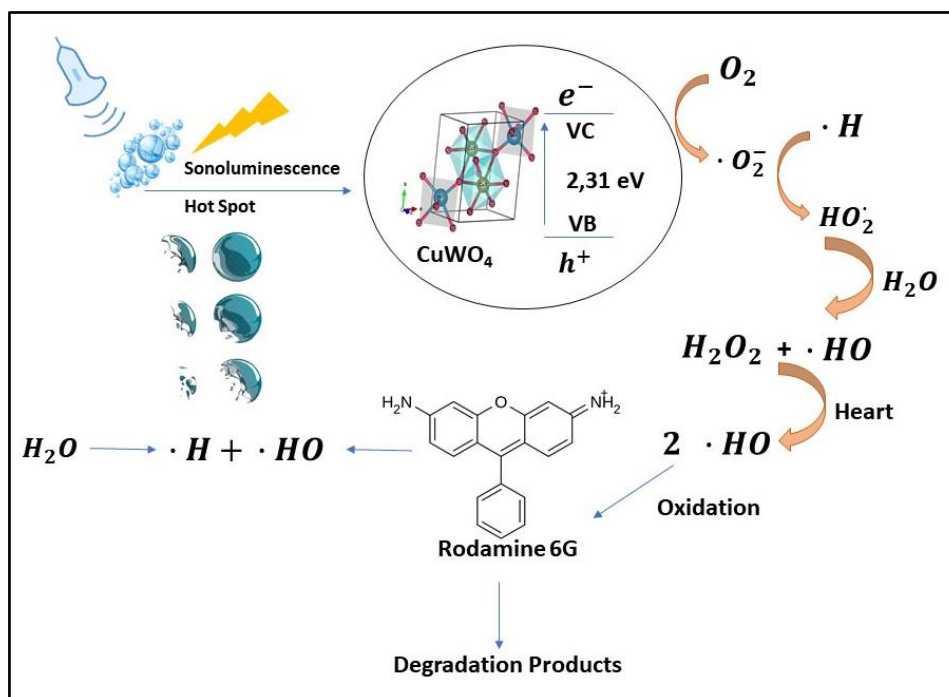
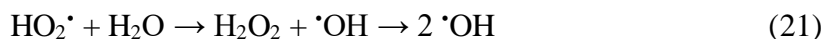
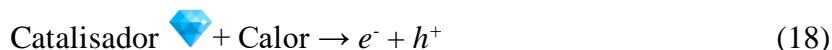
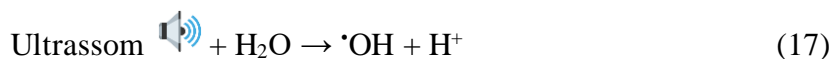


Figura 4.13. Representação esquemática do mecanismo de degradação do corante Rh6G via sonocatálise.

Neste caso, a energia do ponto quente promoveu um fóton de energia igual ou superior ao valor do intervalo de E_{gap} do CuWO_4 (2,20 eV). Quando os cristais do CuWO_4 são adicionados, a irradiação ultrassônica não só induz a sonólise da água, mas também se junta com o catalisador para produzir pares e^-/h^+ , conforme a Eq. (18)^{2,59,100,146,154}. Este fóton ($h\nu$) é absorvido e produz um e^- na BC, deixando h^+ na BV dos cristais de CuWO_4 ^{148-150,121,155,156}.

Este par e^-/h^+ pode migrar para a superfície do catalisador, recombinar e reagir com as moléculas do corante Rh6G que são adsorvidas na superfície do material. Em solução, a molécula de H_2O pode ser oxidada pelo h^+ para produzir $\cdot\text{OH}$. No sistema existe O_2 dissolvido, que ao capturar o e^- da BC são reduzidos a $\text{O}_2^{\cdot-}$ de acordo com Equação (19). O radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ é protonado, devido ao sistema apresentar um pH ácido (pH = 5,5), Equação (20). Devido às sucessivas protonações e à possível transferência de elétrons que acontecem da BC dos cristais CuWO_4 para a molécula de O_2 , promovendo a formação dos radicais $\text{HO}_2\cdot$ ^{96,123,151,153,154}.

Por fim, há a ocorrência de uma série de reações que geram mais radicais livres que produzem que são responsáveis pela produção dos radicais $\cdot\text{OH}$, vistas nas Equações (17-22). Estes ERO e pares de e^-/h^+ reagem com o corante Rh6G, levando à sua degradação, Equação (23).



4.2.2 Efeito dos sequestradores de radicais

Para investigar o mecanismo de decomposição do corante Rh6G, o efeito do sequestrante (*scavengers*) de radicais é crucial. Por conseguinte, o teste de captura de radical foi conduzido para explorar o mecanismo de decomposição sonocatalítica do corante na presença dos cristais de CuWO_4 como catalisadores. Na presença dos sequestrantes, a eficiência da degradação foi significativamente inibida, como é mostrado na Figura 4.14.

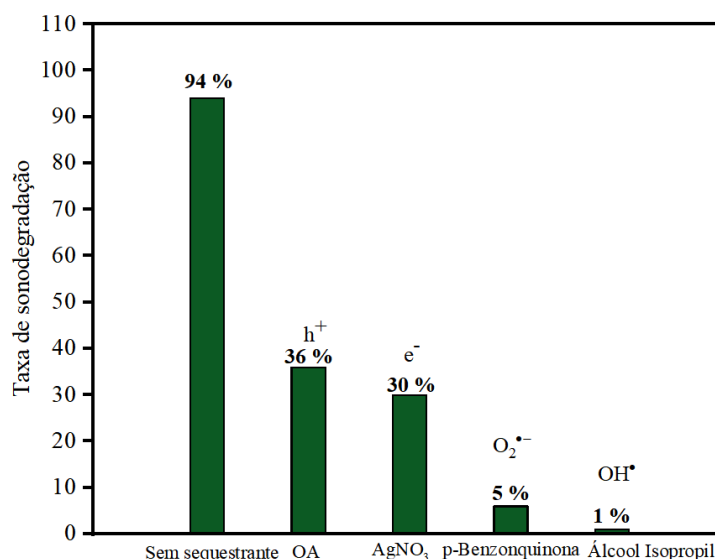


Figura 4.14. Efeito dos sequestrantes na degradação do corante Rh6G na presença de cristal de CuWO_4 como catalisador.

O OA é um agente sequestrante de h^+ , ao adicioná-lo no sistema, a taxa de degradação do corante Rh6G reduz para 36%, no período de 240 min de teste. Este resultado é justificado pelo bloqueio ocasionado pela interação do OA e o h^+ , que impede a formação de espécies oxidantes. Como é mostrado no esquema da Figura 4.15.

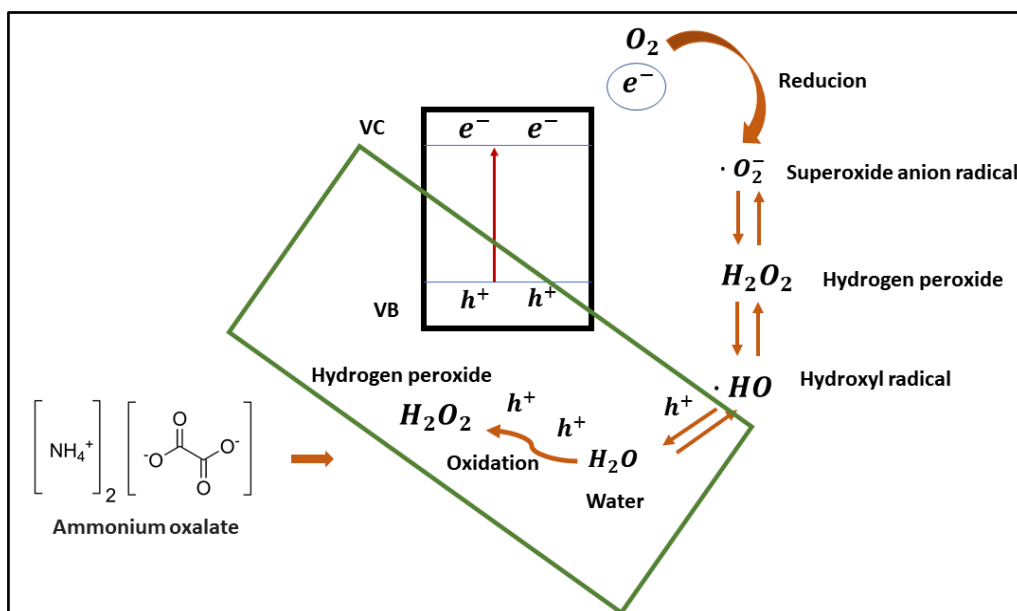


Figura 4.15. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio dos h^+ .

Pode-se ver pelo esquema da Figura 4.15, que o uso do OA como agente sequestrante bloqueou ou interagiu com o h^+ , impedindo a formação de radicais HO_2^\cdot . Normalmente essas espécies de radicais exerceriam a função de oxidar as moléculas de água presente no meio reacional para formar moléculas de H_2O_2 que posteriormente dariam origem a novos radicais $\cdot OH$ ^{143,147,152}. Como já mencionado anteriormente, as espécies $\cdot OH$ são altamente oxidantes e reagiriam com as moléculas do corante Rh6G promovendo sua degradação (como demonstrado pela Equação (22)). No entanto, devido a estes fatores, a taxa de degradação do corante Rh6G reduziu para 36% no período de 240 min.

Nesse mesmo contexto, foi utilizado o agente sequestrante p-BQ que é um inibidor dos radicais O_2^\cdot , de acordo com a Figura 4.16, ao adicioná-lo ao sistema, a taxa de degradação do corante Rh6G reduz para 5% no intervalo de tempo de 240 min.

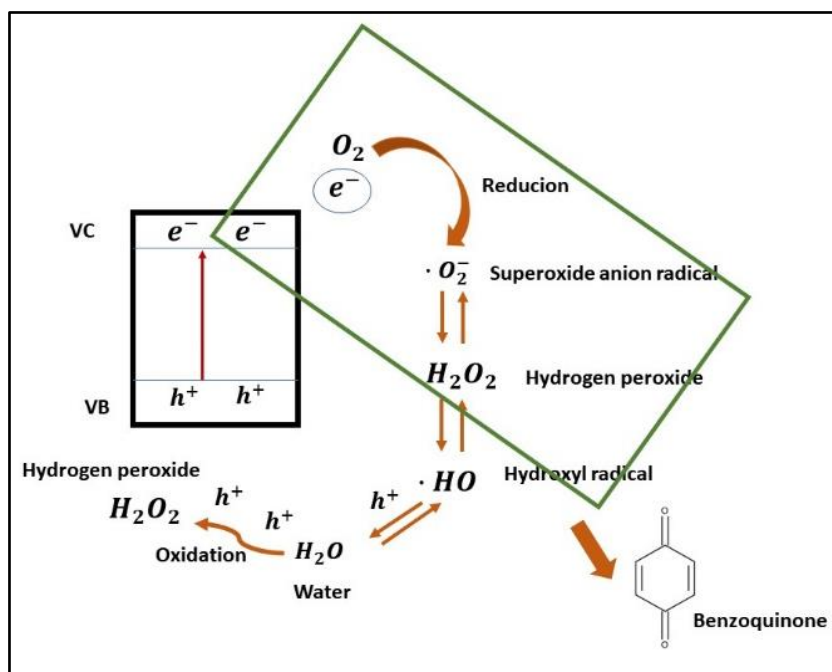


Figura 4.16. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio do radical $O_2^{\cdot-}$.

Podemos perceber na Figura 4.16 que a adição do agente sequestrante ISO, que de acordo com a literatura é utilizado como um agente sequestrante de radicais $\cdot OH$ ⁷⁰, afetou consideravelmente a eficiência do processo de sonocatálise, reduzindo a taxa de degradação de 94% para 1% em um tempo de processamento de 240 min. Tal resultado evidencia que os radicais $\cdot OH$ são fundamentais no processo de sonocatálise do corante Rh6G utilizando os cristais de $CuWO_4$ como catalisador, assim como é mostrado no esquema da Figura 4.17, abaixo:

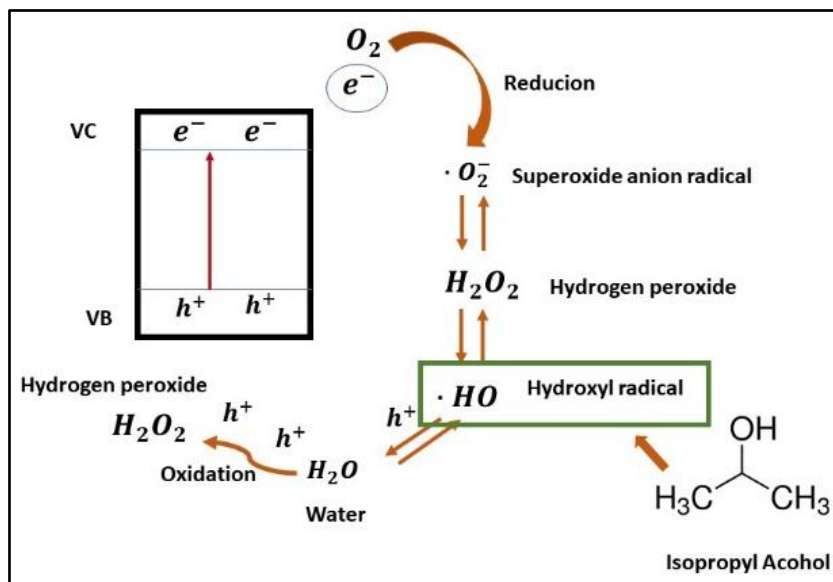


Figura 4.17. Diagrama esquemático do mecanismo de bloqueio do radical $\cdot OH$.

Finalmente, com a utilização do agente sequestrante $AgNO_3$ que é considerado um inibidor de e^- , a taxa de degradação do corante Rh6G caiu para 30% em um tempo de teste de 240 min. Isto porque, o bloqueio dos buracos (h^+) também impede a formação de espécies ou radicais altamente oxidantes que atuariam no mecanismo de degradação final.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, os cristais CuWO_4 foram sintetizados com sucesso pelo método de coprecipitação com calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e demonstraram ser um sonocatalisador eficiente para a degradação da solução aquosa do corante Rh6G, com uma taxa 96% após 240 min de teste. Enquanto, o processo de sonólise promoveu apenas a degradação de 43% dessa mesma solução. Este resultado, possivelmente, estar associado ao fato de que a sonoluminescência ocorre no sistema. Os padrões de DRX, dados de refinamento Rietveld e os espectros de micro-Raman e FT-IR mostraram que os cristais CuWO_4 tratados termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h possuem uma estrutura triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$. A energia libertada durante as explosões das bolhas de cavitação foi igual ou superior ao valor de E_{gap} do CuWO_4 (2,20 eV), sendo suficiente para excitar os elétrons da BV para a BC, desencadeando uma série de reações química formadoras dos radicais reativos (oxidantes e redutoras) tais como $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ e $\text{HO}_2\cdot$ que foram capazes de degradar o corante Rh6G. Ao investigar o efeito dos agentes sequestrantes das espécies reativas presentes no mecanismo de degradação, verificou-se que todos os radicais inibiram o processo de degradação do corante Rh6G, e com isso, pode-se constatar que os radicais $\cdot\text{OH}$ são fundamentais durante o processo de sonocatálise. Finalmente, este trabalho de pesquisa em nível mestrado proporcionou uma nova abordagem para a investigação de cristais CuWO_4 , evidenciando que este material pode ser utilizado como um bom catalisador na degradação sonocatalítica do corante Rh6G.

REFERÊNCIAS

1. JATAV, N. et al. AgI/CuWO₄ Z-scheme photocatalyst for the degradation of organic pollutants: Experimental and molecular dynamics studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 599, p. 717-729, 2021. ISSN 0021-9797.
2. LIMA, A. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158731, 2021. ISSN 0925-8388.
3. ANUCHA, C. B. et al. Enhanced photocatalytic activity of CuWO₄ doped TiO₂ photocatalyst towards carbamazepine removal under UV irradiation. **Separations**, v. 8, n. 3, p. 25, 2021.
4. XU, L. et al. Fabrication of ferrous tungstate with enhanced sonocatalytic performance for meloxicam removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, p. 127222, 2021. ISSN 0927-7757.
5. CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016. ISSN 1385-8947.
6. AL-HAMADANI, Y. A. et al. Sonocatalytic removal of ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of different fly ash sources. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 39, p. 354-362, 2017. ISSN 1350-4177.
7. LIU, S.-L. et al. Fabrication of CaWO₄ microspheres with enhanced sonocatalytic performance for ciprofloxacin removal in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 628, p. 127206, 2021. ISSN 0927-7757.
8. DE SOUSA, P. et al. Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like CaWO₄ microcrystals synthesized by the sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, p. 157377, 2021. ISSN 0925-8388.
9. XU, L. et al. Preparation of Cobalt tungstate nanomaterials and study on sonocatalytic degradation of Safranin t. **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119405, 2021. ISSN 1383-5866.
10. QIU, P. et al. A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism. **Ultrasonics**

- Sonochemistry**, v. 45, p. 29-49, 2018. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718303560>.
11. KHATAEE, A. et al. Sonochemical synthesis of WS₂ nanosheets and its application in sonocatalytic removal of organic dyes from water solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 329-339, 2018. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718306692>.
 12. GOUVEIA, A. et al. Electronic Structure, Morphological Aspects, and Photocatalytic Discoloration of Three Organic Dyes with MgWO₄ Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, p. 1-19, 2020. ISSN 1574-1451.
 13. OLIVEIRA, Y. et al. Structural characterization, morphology, optical and colorimetric properties of NiWO₄ crystals synthesized by the co-precipitation and polymeric precursor methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 1221, p. 128774, 2020. ISSN 0022-2860.
 14. CATTO, A. C. et al. Improving the ozone gas-sensing properties of CuWO₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 411-417, 2018. ISSN 0925-8388.
 15. FORSYTH, J.; WILKINSON, C.; ZVYAGIN, A. The antiferromagnetic structure of copper tungstate, CuWO₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 43, p. 8433, 1991. ISSN 0953-8984.
 16. LAKE, B. et al. Magnetic excitations in the ordered phase of the antiferromagnetic alternating chain compound. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, n. 44, p. 8613, 1996. ISSN 0953-8984.
 17. MONTEMAYOR, S. M.; FUENTES, A. F. Electrochemical characteristics of lithium insertion in several 3D metal tungstates (MWO₄, M= Mn, Co, Ni and Cu) prepared by aqueous reactions. **Ceramics International**, v. 30, n. 3, p. 393-400, 2004. ISSN 0272-8842.
 18. YU, F.; SCHANZ, U.; SCHMIDBAUER, E. Single crystal growth of FeWO₄ and CuWO₄. **Journal of Crystal Growth**, v. 132, n. 3-4, p. 606-608, 1993. ISSN 0022-0248.
 19. SOUZA, E. et al. Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 256-270, 2017. ISSN 1350-4177.

20. SABNIS, R. W. **Handbook of Fluorescent Dyes and Probes**. John Wiley & Sons, 2015. ISBN 1119007089.
21. YUDASARI, N. et al. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G (R6G) using ZnO–Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid (PLAL). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161291, 2021. ISSN 0925-8388.
22. ALFORD, R. et al. Toxicity of organic fluorophores used in molecular imaging: literature review. **Molecular Imaging**, v. 8, n. 6, p. 7290.2009. 00031, 2009. ISSN 1536-0121.
23. PAN, D.; TANG, J. The effects of heterogeneous environmental regulations on water pollution control: Quasi-natural experimental evidence from China. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141550, 2021. ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720350798>.
24. XIAO, L.; LIU, J.; GE, J. Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries. **Agricultural Water Management**, v. 243, p. 106417, 2021. ISSN 0378-3774. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377420314566>.
25. ISSAKHOV, A.; ALIMBEK, A.; ZHANDAULET, Y. The assessment of water pollution by chemical reaction products from the activities of industrial facilities: Numerical study. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, p. 125239, 2021. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620352835>.
26. WU, Z.; LIU, C.-H. Budget analysis for reactive plume transport over idealised urban areas. **Geoscience Letters**, v. 5, n. 1, p. 19, 2018. ISSN 2196-4092. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40562-018-0118-7>.
27. MEN, J. et al. Preparation of poly(sodium 4-styrene sulfonate) grafted magnetic chitosan microspheres for adsorption of cationic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 810-823, 2021. ISSN 0141-8130. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813021008400>.
28. DO NASCIMENTO, W. J. et al. Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100823, 2019. ISSN 2214-7144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714418307050>.
29. PRIYANKA, J. V. et al. Bioremediation of soil contaminated with toxic mixed reactive azo dyes by co-cultured cells of *Enterobacter cloacae* and *Bacillus subtilis*.

- Environmental Research**, v. 204, p. 112136, 2022. ISSN 0013-9351. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935121014377>.
30. EKAMBARAM, S. P.; PERUMAL, S. S.; ANNAMALAI, U. Decolorization and biodegradation of remazol reactive dyes by *Clostridium* species. **3 Biotech**, v. 6, n. 1, p. 20, 2016. ISSN 2190-572X.
31. CAI, J. et al. Effective decolorization of anthraquinone dye reactive blue 19 using immobilized *Bacillus* sp. JF4 isolated by resuscitation-promoting factor strategy. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 6, p. 1159-1169, 2020. ISSN 0273-1223.
32. LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275-290, 2019. ISSN 2452-0721.
33. KHAN, K. A.; SRIVASTAVA, S. Decolorization and degradation of textile dyes by bacterial isolates. **Research in Environment and Life Sciences**, v. 7, n. 4, p. 299-304, 2014.
34. GHOMASHCHI, E. et al. On the aggregative properties of rhodamine 6G in ethanolic solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 47, n. 2, p. 211-217, 1991. ISSN 0584-8539.
35. DE SOUSA, K. Z. et al. Incorporação de rodamina b em membrana de poliamida pelo método da adsorção. **Química Nova**, v. 44, p. 154-160, 2021. ISSN 0100-4042.
36. DESHANNAVAR, U. B. et al. Removal of Acid Violet 49 and Acid Red 88 dyes from Aqueous Solutions using Advanced Oxidation Process. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, p. 1011-1019, 2020. ISSN 2214-7853. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320330364>.
37. KORPE, S. et al. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 59, p. 104723, 2019. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718308678>.
38. SOUZA, P. C. D. et al. Estudo do tratamento de efluente têxtil através de processos de coagulação/floculação e eletrocoagulação. **e-xacta**, v. 9, n. 2, p. 123-132, 2016. ISSN 1984-3151.
39. ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015. ISSN 0959-6526.

40. AN, Z. et al. Unravelling the effects of complexation of transition metal ions on the hydroxylation of catechol over the whole pH region. **Journal of Environmental Sciences**, v. 115, p. 392-402, 2022. ISSN 1001-0742. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074221003156>.
41. PAN, M. et al. A facile approach for surface modification of TiO₂ nanosheets to enhance photocatalytic hydrogen evolution activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 23, n. 12, p. 260, 2021/11/27 2021. ISSN 1572-896X. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05369-0>.
42. FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. D.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
43. ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999. ISSN 0920-5861.
44. GIANNAKIS, S.; LIN, K.-Y. A.; GHANBARI, F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 127083, 2021. ISSN 1385-8947.
45. DEWIL, R. et al. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017. ISSN 0301-4797.
46. DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015. ISSN 2198-6592.
47. WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction A. **Chemical Engineering Journal**, p. 126158, 2020. ISSN 1385-8947.
48. WANG, B.; SONG, Z.; SUN, L. A review: Comparison of multi-air-pollutant removal by advanced oxidation processes–Industrial implementation for catalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128136, 2021. ISSN 1385-8947.
49. DUAN, X. et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128207, 2021. ISSN 1385-8947.
50. LUO, H. et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127191, 2021. ISSN 1385-8947.

51. WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. **Journal of Cleaner Production**, p. 128202, 2021. ISSN 0959-6526.
52. AO, X.-W. et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v. 188, p. 116479, 2021. ISSN 0043-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135420310149>.
53. SHARMA, S.; CHOKSHI, N. P.; RUPARELIA, J. P. Comparative studies for the degradation of Reactive Black 5 dye employing ozone-based AOPs. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 7, n. 1, p. 9, 2021. ISSN 2365-6387. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00180-7>.
54. WANG, H. et al. Pre-oxidation of spent lettuce wash water by continuous Advanced Oxidation Process to reduce chlorine demand and cross-contamination of pathogens during post-harvest washing. **Food Microbiology**, v. 103, p. 103937, 2022. ISSN 0740-0020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0740002021002033>.
55. FRANÇA, A. et al. Degradação de Efluente Têxtil Sintético Utilizando os Processos Oxidativos Avançados Foto-Fenton Artificial e Foto-Fenton Solar. ISSN 1361-6528. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ac0136>.
56. AYARE, S. D.; GOGATE, P. R. Sonochemical, photocatalytic and sonophotocatalytic oxidation of flonicamid pesticide solution using different catalysts. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 154, p. 108040, 2020/08/01/2020. ISSN 0255-2701. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270120305018>.
57. BERKANI, M. et al. Photocatalytic degradation of Penicillin G in aqueous solutions: Kinetic, degradation pathway, and microbioassays assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126719, 2022. ISSN 0304-3894.
58. SULTANA, A.; MEESUNGNOEN, J.; JAY-GERIN, J.-P. High-dose-rate effects in the radiolysis of water at elevated temperatures. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 594-602, 2021. ISSN 0008-4042.
59. FAN, G. et al. Sono-photo hybrid process for the synergistic degradation of levofloxacin by FeVO₄/BiVO₄: Mechanisms and kinetics. **Environmental Research**, v. 204, p. 112032, 2022. ISSN 0013-9351. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001393512101327X>.

60. ADEWUYI, Y. G.; KHAN, N. E. Modeling the ultrasonic cavitation-enhanced removal of nitrogen oxide in a bubble column reactor. **AIChE Journal**, v. 58, n. 8, p. 2397-2411, 2012. ISSN 0001-1541.
61. PARVIZIAN, F.; RAHIMI, M.; FARYADI, M. Macro-and micromixing in a novel sonochemical reactor using high frequency ultrasound. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 8, p. 732-740, 2011. ISSN 0255-2701.
62. TAMIDI, A. M.; LAU, K. K.; KHALIT, S. H. A review of recent development in numerical simulation of ultrasonic-assisted gas-liquid mass transfer process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 155, p. 107498, 2021. ISSN 0098-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135421002763>.
63. AKBARI, M.; RAHIMI, M.; FARYADI, M. Gas-liquid flow mass transfer in a T-shape microreactor stimulated with 1.7 MHz ultrasound waves. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 9, p. 1143-1152, 2017. ISSN 1004-9541.
64. DONG, Z. et al. A high-power ultrasonic microreactor and its application in gas-liquid mass transfer intensification. **Lab on a Chip**, v. 15, n. 4, p. 1145-1152, 2015.
65. CHATEL, G.; NOVIKOVA, L.; PETIT, S. How efficiently combine sonochemistry and clay science. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 193-201, 2016. ISSN 0169-1317. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715301472>.
66. FARYADI, M. et al. Effect of high frequency ultrasound on micromixing efficiency in microchannels. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 77, p. 13-21, 2014. ISSN 0255-2701.
67. ZEWDE, A. A. et al. A review of the application of sonophotocatalytic process based on advanced oxidation process for degrading organic dye. **Reviews on Environmental Health**, v. 34, n. 4, p. 365-375, 2019. ISSN 2191-0308.
68. MAKINO, K.; MOSSOBA, M. M.; RIESZ, P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 1369-1377, 1983. ISSN 0022-3654.
69. SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ANANDAN, S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes—A powerful tool for destruction of environmental contaminants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 426-454, 2016. ISSN 1364-0321.

70. BALAJI, C. et al. Mechanistic investigations on sonophotocatalytic degradation of textile dyes with surface active solutes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 20, p. 11485-11494, 2011. ISSN 0888-5885.
71. Retraction: Fabrication of black $\text{TiO}_{2-x}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ supported on diatomaceous earth with enhanced sonocatalytic activity for ibuprofen mitigation. **Nanotechnology**, v. 32, n. 38, p. 389701, 2021. ISSN 0957-4484
72. HE, L.-L. et al. Sonochemical degradation of methyl orange in the presence of Bi_2WO_6 : Effect of operating parameters and the generated reactive oxygen species. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 33, p. 90-98, 2016. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716301274>.
73. ZHANG, H. et al. Preparation of cube micrometer potassium niobate (KNbO_3) by hydrothermal method and sonocatalytic degradation of organic dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 30, p. 61-69, 2016. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417715300687>.
74. YAP, H. C. et al. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 601-628, 2019. ISSN 1735-2630. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1961-y>.
75. GRČIĆ, I. et al. Treatment of organic pollutants in water using TiO_2 powders: photocatalysis versus sonocatalysis. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 335-354, 2013. ISSN 1878-5204. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0562-5>.
76. MEROUANI, S. et al. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 550-557, 2010. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417710000835>.
77. BALAKUMARA, R.; SATHYA, K.; SARAVANATHAMIZHAN, R. Decolorization of methylene blue dye using sonocatalytic followed by photocatalytic process. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 161-166, 2016. ISSN 2364-5687.
78. WANG, G. et al. Preparation of a novel sonocatalyst, $\text{Au}/\text{NiGa}_2\text{O}_4\text{-Au-Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposite, and application in sonocatalytic degradation of organic pollutants. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 335-346, 2017. ISSN 1350-4177.

79. WANG, J. et al. Improvement of sonocatalytic activity of TiO₂ by using Yb, N and F-doped Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ for degradation of organic dyes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 84-92, 2014. ISSN 1350-4177.
80. ZHANG, H. et al. Preparation of Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/WO₃-KNbO₃ composite and application in treatment of methamphetamine under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 478-488, 2017. ISSN 1350-4177.
81. BOSE, S. et al. Boosted sono-oxidative catalytic degradation of Brilliant green dye by magnetic MgFe₂O₄ catalyst: Degradation mechanism, assessment of bio-toxicity and cost analysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 75, p. 105592, 2021. ISSN 1350-4177.
82. HASSANI, A. et al. Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite-reduced graphene oxide (CoFe₂O₄-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 841-852, 2018. ISSN 1350-4177.
83. KHATAEE, A. et al. Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO₂-biochar nanocomposite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 120-128, 2017. ISSN 1350-4177.
84. WANG, J. et al. Study on inorganic oxidants assisted sonocatalytic degradation of Acid Red B in presence of nano-sized ZnO powder. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 1, p. 38-43, 2009. ISSN 1383-5866.
85. LUO, J. et al. A Critical Review on Energy Conversion and Environmental Remediation of Photocatalysts with Remodeling Crystal Lattice, Surface, and Interface. **ACS Nano**, v. 13, n. 9, p. 9811-9840, 2019. ISSN 1936-0851. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03649>.
86. COSTA, T. M. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 461-471, 2018. ISSN 1010-6030.
87. HABIBI-YANGJEH, A.; MOUSAVI, M. Deposition of CuWO₄ nanoparticles over g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposite: Novel magnetic photocatalysts with drastically enhanced performance under visible-light. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 6, p. 1379-1392, 2018. ISSN 0921-8831. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883118300761>.
88. RUIZ-FUERTES, J. et al. Anomalous High-Pressure Jahn-Teller Behavior in CuWO₄. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 16, p. 166402, 2012. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.166402>.

89. SOUZA, E. et al. Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO_4 crystals. **Microsc. Adv. Sci. Res. Educ.**, v. 2, p. 894-902, 2014.
90. SCHWARZ, B. C. et al. Investigation on the Influence of Particular Structure Parameters on the Anisotropic Spin-Exchange Interactions in the Distorted Wolframite-Type Oxides $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$. **Inorganic Chemistry**, v. 4 <https://doi.org/10.1021/ic061944d>.
91. HANG, T. T. M. et al. Facile synthesis of copper tungstate (CuWO_4) for novel photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100407, 2021. ISSN 2352-5541.
92. RUIZ-FUERTES, J. et al. High-pressure structural phase transitions in CuWO_4 **Physical Review B**, v. 81, n. 22, p. 224115, 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.224115>.
93. RUIZ-FUERTES, J. et al. Structure Solution of the High-Pressure Phase of CuWO_4 and Evolution of the Jahn–Teller Distortion. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4220-4226, 2011/09/27 2011. ISSN 0897-4756. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm201592h>.
94. DOKTYCZ, S. J.; SUSLICK, K. S. Interparticle collisions driven by ultrasound. **Science**, v. 247, n. 4946, p. 1067-1069, 1990. ISSN 0036-8075.
95. MØRCH, K. A. Reflections on cavitation nuclei in water. **Physics of Fluids**, v. 19, n. 7, p. 072104, 2007. ISSN 1070-6631.
96. NETO, N. A. et al. Influence of pH variation on CuWO_4 , $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ and CuWO_4/CuO structures stabilization: study of the photocatalytic properties under sunlight. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 20, p. 18221-18233, 2020. ISSN 1573-482X.
97. DE BLASIO, C. Thermogravimetric analysis (TGA). In: (Ed.). **Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology**: Springer, 2019. p.91-102.
98. PRIME, R. B. et al. Thermogravimetric analysis (TGA). **Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications**, p. 241-317, 2009.
99. TIAN, Y. et al. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1165-1168, 2011. ISSN 0144-8617.

100. FERRANNINI, E. The theoretical bases of indirect calorimetry: a review. **Metabolism**, v. 37, n. 3, p. 287-301, 1988. ISSN 0026-0495.
101. BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. 2011. ISSN 0080556310.
102. RABA-PÁEZ, A. M. et al. Structural evolution, optical properties, and photocatalytic performance of copper and tungsten heterostructure materials. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101886, 2021. ISSN 2352-4928.
103. REDFERN, S. A. Hard-mode infrared study of the ferroelastic phase transition in $\text{CuWO}_4\text{-ZnWO}_4$ mixed crystals. **Physical Review B**, v. 48, n. 9, p. 5761, 1993.
104. YAMAGUCHI, M.; FURUTA, T.; ISHIKAWA, M. Calorimetric study of several cuprates with restricted dimensionality. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 65, n. 9, p. 2998-3006, 1996. ISSN 0031-9015.
105. JAIN, S. et al. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Copper Tungsten Oxide (CuWO_4). **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 46, n. 5, p. 758-765, 2021. ISSN 0721-3115.
106. RUIZ-FUERTES, J. et al. Lattice and electronic contributions to the refractive index of CuWO_4 . **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 10, p. 103706, 2014. ISSN 0021-8979.
107. CHEN, H.; XU, Y. Photocatalytic organic degradation over W-rich and Cu-rich CuWO_4 under UV and visible light. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8108-8113, 2015
108. LUNGU, M. V. Synthesis and processing techniques of tungsten copper composite powders for electrical contact materials (A Review). **Oriental Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 491, 2019. ISSN 0970-020X.
109. CAVALCANTE, L. et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10675-10687, 2012. ISSN 0020-1669.
110. MYRICK, M. L. et al. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140-165, 2011. ISSN 0570-4928.

111. HOANG, K.; OH, M.; CHOI, Y. Electronic structure, polaron formation, and functional properties in transition-metal tungstates. **RSC Advances**, v. 8, n. 8, p. 4191-4196, 2018.
112. LACOMBA-PERALES, R. et al. Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 83, n. 3, p. 37002, 2008. ISSN 0295-5075.
113. MONTINI, T. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates. **Chemical Physics Letters**, v. 498, n. 1-3, p. 113-119, 2010. ISSN 0009-2614.
114. ROCA, R. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 4091-4107, 2015.
115. KANNAN, S.; MOHANRAJ, K.; SIVAKUMAR, G. Preparation of Bifunctional CuWO_4 -Based Heterostructure Nanocomposites for Noble-Metal-Free Photocatalysts. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 16, p. 4484-4498, 2017. ISSN 2365-6549.
116. ROCA, R. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 4091-4107, 2015.
117. ZHANG, W. et al. Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na_2WO_4 solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO_4 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 221-227, 2017/01/05/2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816324835>.
118. MA, D. et al. Synthesis and hydrogen reduction of nano-sized copper tungstate powders produced by a hydrothermal method. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 46, p. 152-158, 2014/09/01/2014. ISSN 0263-4368. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436814001152>.
119. LIMA, A. E. B. Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO_4 na degradação de Rodamina B. Dissertação de Mestrado, 2017.
120. GAISFORD, S.; KETT, V.; HAINES, P. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Royal society of chemistry, 2019. ISBN 1788018133.

121. LIMA, A. et al. Facile preparation of CuWO_4 porous films and their photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 139-145, 2017. ISSN 0013-4686.
122. YOUREY, J. E. et al. Chemical stability of CuWO_4 for photoelectrochemical water oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 8708-8718, 2013. ISSN 1932-7447.
123. RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967. ISSN 0365-110X.
124. THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987. ISSN 0021-8898.
125. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969. ISSN 1600-5767.
126. RIVLIN, T. **The Chebyshev Polynomials, Pure and Applied Mathematics**: Wiley–Interscience, New York 1974.
127. RANI, B. J. et al. Electrochemically active XWO_4 (X= Co, Cu, Mn, Zn) nanostructure for water splitting applications. **Applied Nanoscience**, v. 8, n. 5, p. 1241-1258, 2018. ISSN 2190-5517.
128. BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 3, p. 538-539, 2009. ISSN 0021-8898.
129. RUIZ-FUERTES, J. et al. Structure solution of the high-pressure phase of CuWO_4 and evolution of the Jahn–Teller distortion. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4220-4226, 2011. ISSN 0897-4756.
130. JOVANOVIĆ, D. J. et al. Synthesis and structural characterization of nano-sized copper tungstate particles. **Acta Chimica Slovenica**, v. 59, p. 70-74, 2012.
131. 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. ISSN 0021-8898.

132. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011. ISSN 0021-8898.
133. ROSAL, F. et al. Electronic structure, growth mechanism, and sonophotocatalytic properties of sphere-like self-assembled NiWO₄ nanocrystals. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 98, p. 34-40, 2018. ISSN 1387-7003.
134. RUIZ-FUERTES, J. et al. Growth, characterization, and high-pressure optical studies of CuWO₄. **High Pressure Research**, v. 28, n. 4, p. 565-570, 2008. ISSN 0895-7959.
135. LÓPEZ, X. A. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄ (M= Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23312-23317, 2016. ISSN 0360-3199.
136. GAJRAJ, V.; MARIAPPAN, C. CuWO₄: A promising multifunctional electrode material for energy storage as in redox active solid-state asymmetric supercapacitor and an electrocatalyst for energy conversion in methanol electro-oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 895, p. 115504, 2021. ISSN 1572-6657.
137. BASIEV, T. et al. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Optical Materials**, v. 15, n. 3, p. 205-216, 2000. ISSN 0925-3467.
138. RAHULAN, K. M. et al. Spectral and third order nonlinear optical properties of Yttrium-doped BaWO₄ nanostructures. **Optical Materials**, v. 88, p. 466-471, 2019. ISSN 0925-3467.
139. KARTHIKA, P. et al. Tuning the non-linear optical absorption properties of Eu³⁺-doped NiWO₄ nanostructures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-10, 2021. ISSN 1573-482X.
140. PYPHER, K. J.; YOUREY, J. E.; BARTLETT, B. M. Reactivity of CuWO₄ in photoelectrochemical water oxidation is dictated by a midgap electronic state. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 47, p. 24726-24732, 2013. ISSN 1932-7447.
141. GAILLARD, N. et al. A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO₄) and multi-wall carbon nanotubes for solar-assisted water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 8, p. 3166-3176, 2013. ISSN 0360-3199.

142. ZHU, T. et al. Electrochemically-synthesized tungstate nanocomposites γ - $\text{WO}_3/\text{CuWO}_4$ and γ - $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$ thin films with improved band gap and photoactivity for solar-driven photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, p. 90-97, 2018. ISSN 0925-8388.
143. GHERNAOUT, D.; ELBOUGHDIRI, N. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Facts and future trends. **Open Access Library Journal**, v. 7, n. 2, p. 1-15, 2020.
144. DARBANDI, M. et al. NiO nanoparticles with superior sonophotocatalytic performance in organic pollutant degradation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161706, 2021. ISSN 0925-8388.
145. SAYYAADI, H. Enhanced cavitation–oxidation process of non-VOC aqueous solution using hydrodynamic cavitation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 79-91, 2015. ISSN 1385-8947.
146. YASUI, K. Unsolved problems in acoustic cavitation. **Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry**. Springer, Singapore, 2016.
147. BEMBIBRE, A. et al. Visible-light driven sonophotocatalytic removal of tetracycline using Ca-doped ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 132006, 2022. ISSN 1385-8947.
148. NOWAK, F. M. **Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Applications**. Nova Science Publishers, Incorporated, 2010. ISBN 1621001474.
149. YAO, Y. et al. One-step hydrothermal synthesis of N/Ti³⁺ co-doping multiphase TiO₂/BiOBr heterojunctions towards enhanced sonocatalytic performance. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 49, p. 69-78, 2018. ISSN 1350-4177.
150. YASUI, K. **Acoustic cavitation and bubble dynamics**. Springer, 2018. ISBN 3319682377.
151. JANSSENS, M. Calorimetry. In: (Ed.). **SFPE Handbook of Fire Protection Engineering**: Springer, 2016. p.905-951.
152. WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012. ISSN 1064-3389.

153. CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability**. CRC press, 2019. ISBN 1439842078.
154. SILLANPAA, M. **Advanced Water Treatment: Advanced Oxidation Processes**. Elsevier, 2020. ISBN 0128192267.
155. CHEN, H.; XU, Y. Photocatalytic organic degradation over W-rich and Cu-rich CuWO_4 under UV and visible light. **RSC Advances**, v. 5, n.11, p. 8108-8113, 2015.
156. LHERMITTE, C. R.; BARTLETT, B. M. Advancing the chemistry of CuWO_4 for photoelectrochemical water oxidation. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 6, p. 1121-1129, 2016. ISSN 0001-4842.